Ueber Cellulose.

Inaugural-Dissertation

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Gebhardt Bumcke

aus Berlin.

ACAD. MED. BAT. BIBL.

Berlin 1900.

A. W. Schade's Buchdruckerei

Stallschreiberstrasse 45/46.

Dem Andenken meines teuren Vaters.

Referent: Professor Dr. Stoermer.

Theoretischer Teil.

Unter Cellulose versteht man im allgemeinen die zellwandbildende Substanz der Pflanzen, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausgedrückt wird.

Die Cellulose ist durch ihre Widerstandsfähigkeit und durch ihr indifferentes Verhalten gegen die verschiedensten chemischen Agentien besonders ausgezeichnet. Nur durch energische Eingriffe, durch Erhitzen mit starken Säuren oder längere Einwirkung derselben in der Kälte wird das Cellulose-Molekül vollkommen aufgespalten und zerfällt dabei in wasserlösliche Verbindungen, Dextrine, Dextrose etc. Zwischenprodukte von der ursprünglichen Cellulose bis zu diesen völligen Abbauprodukten sind sehr wenige bekannt und mit geringem Erfolge studiert worden, während doch gerade diese in die Constitution des Cellulose-Moleküls einen Einblick gewähren könnten. In der That sind auch die experimentellen Untersuchungen gerade dieser Verbindungen mit grossen Schwierigkeiten verbunden infolge ihres schwach ausgeprägten chemischen Charakters, ihres vollkommen amorphen Zustandes und der grossen Hygroscopicität, welche die Analysenresultate so leicht beeinflusst.

Von diesen Zwischenverbindungen sind besonders zwei bekannt: die Oxycellulose und die Hydrocellulose. Die Oxycellulose ist durch die Einwirkung oxydierender

Agentien aus der Cellulose erhalten worden. So hat Witz[1]) durch Einwirkung von Chlorkalk auf Baumwolle eine veränderte Cellulose erhalten und mit derselben eingehende Untersuchungen vorgenommen. Diese sogen. Oxycellulose besitzt die Eigenschaft, basische Farbstoffe, wie Methylenfarbstoffe und Safranin, energisch anzuziehen und saure Farbstoffe abzustossen. Kochen mit alkalischen Lösungen bewirkt die Trennung einer Substanz, welche sich löst und die Flüssigkeit hellgelb und schliesslich braun färbt, während die reine Oxycellulose nach seinen Angaben unlöslich, unzersetzt und farblos bleiben soll. Die Bildung dieser Oxycellulose konnte Witz nicht nur, wie oben erwähnt, durch Chlorkalklösungen, sondern auch durch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd (3%), Aluminiumchlorid, unlösliche Chromate, Bleioxyd[2]) etc. bewirken. Er nimmt an, dass dabei die Cellulose Sauerstoff addiert und so in Oxycellulose übergeht. Von dieser sind durch Noelting und Rosenstiehl[3]) Analysen ausgeführt, die von einander sehr differieren und zwar von 42.0% C und 7.5% H bis 44.2% C und 6.9% H. Durch diese grossen Differenzen in den analytischen Resultaten ist von vornherein jede Möglichkeit ausgeschlossen, einen bindenden Schluss auf die Zusammensetzung der Substanzen ziehen zu können, und wahrscheinlich hat ausserdem auch kein einheitlicher Körper vorgelegen. Noelting[4]) äussert sich selbst dazu folgendermafsen:

»Je ne sais, si on pourra tirer de grandes conclusions de ces chiffres, mais ce qui me paraît certain, c'est que le nouveau corps contient moins de carbone et plus d'oxygène que la cellulose.«

---

[1]) Witz, Bull. de la Société industr. de Rouen 1882, 416–461.

[2]) Vergl. H. Schmid, Wagner's Jahresberichte 1883, S. 1076, und P. Richard, ebenda 1883, S. 1112.

[3]) Witz, Noelting u. Rosenstiehl, Bull. de la Soc. industr. de Rouen 1883, 169—232 und Wagner's Jahresberichte 1883, 1068.

[4]) Bull. de la Soc. industr. de Rouen 1883, 170.

Ob in das grosse Molekül der Cellulose ein Atom Sauerstoff oder ein Molekül Wasser eingetreten ist, dürfte durch die Analyse allein sich überhaupt nicht entscheiden lassen.

Eine andere Oxycellulose von der Formel $C_{18}H_{26}O_{16}$ wollen Cross und Bevan[1]) erhalten haben und zwar durch Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle. Dieselbe giebt mit Phenylhydrazin ein »Osazon« von hellgelber Farbe (»a seep yellow coloration«) und ist zum Unterschied von der Witz'schen Oxycellulose in verdünntem Kali und Ammoniak löslich.

Lindsey und Tollens[2]) sowie Flint und Tollens[3]) haben diese Art Oxycellulose von neuem untersucht. Sie stellten sie jedoch aus Tannenholzsägespähnen und Salpetersäure dar. Ihre Analysenzahlen passen annähernd auf die Formel $(C_6H_{10}O_5)_6 + O$. Auch sie fanden, dass ihre Oxycellulose sich in verdünntem Kali und Ammoniak zur dicklichen Flüssigkeit löst und ferner, dass sie durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt wird[4]).

Während Witz hauptsächlich das Verhalten der Oxycellulose zu Farbstoffen untersuchte, beschäftigte sich Nastjukoff[5]) eingehend mit der näheren Untersuchung der Witz'schen Oxycellulose selbst. Er stellte dieselbe dar durch Einwirkung von Chlorkalk auf Filtrierpapier. Diese Oxycellulose besitzt folgende Eigenschaften: 1) Sie zeigt basischen Farbstoffen gegenüber das von Witz angegebene Verhalten; 2) sie reduziert in der Hitze Fehling'sche Lösung; 3) sie hat die Fähigkeit, gewisse Salze und Oxyde

---

[1]) Cross u. Bevan, Ber. der Deutsch. chem. Ges. **16**, 415; Journ. Chem. Soc. 1883, **43**, 22 und 1884, **46**, 897; Chem. News 1882, **46**, 240; 1884, **49**, 257; 1891, **63**, 210.

[2]) Lindsey u. Tollens, Ann. d. Chem. **267**, 366.

[3]) Flint u. Tollens, Ann. d. Chem. **272**, 288.

[4]) Neuere Untersuchungen über Oxycellulose sind erst nach Beendigung dieser Arbeit von v. Faber und Tollens publiziert worden, infolge dessen konnte ich sie hier nicht mehr berücksichtigen. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 2589.

[5]) Nastjukoff, Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse **1892**, 493.

— des Vanadiums, Kupfers, Eisens etc. — zu fixieren; 4) sie zersetzt sich beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrat oder Natriumcarbonat, während sich die Lösung gelb färbt. Aus der gelben, durch Kochen mit 10prozentiger Natronlauge erhaltenen Lösung konnte er durch Säuren eine geringe Menge — nicht mehr als ein Prozent — eines flockigen Niederschlages fällen, welcher sich von neuem in Natronlauge löst, jedoch die reduzierenden Eigenschaften verloren hat und kein Osazon mehr bildet. Dieser flockige Niederschlag löst sich auch in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe und ist nach Nastjukoff's Meinung eine Huminsubstanz. Behandelt man jedoch die Oxycellulose in der Kälte mit Natronlauge (1:10), so behält sie ihre oben beschriebenen, ursprünglichen Eigenschaften. Nastjukoff hat ferner konstatiert, dass die Oxycellulose aus Filtrierpapier weniger die Fähigkeit besitzt, die obigen Farbstoffreaktionen zu zeigen und Salze zu fixieren, als die von Witz aus Baumwolle dargestellte. Löslich ist seine Oxycellulose in Schweizer's Reagens, sowie in dem Reagens von Cross und Bevan[1]) (Zinkchlorid und conc. Salzsäure).

Weiter hat Nastjukoff — nach dem Vorgang von Cross und Bevan — gefunden, dass die Oxycellulose auch mit Phenylhydrazin ein »Osazon« liefert, welches jedoch nur 0.28% N enthält. Da er seine Oxycellulose als ein Gemisch von Cellulose und Oxycellulose betrachtet, so versuchte er durch Natriumbisulfit eine Trennung derselben zu bewirken; doch hat er sich vergebens bemüht, die Bisulfitverbindung darzustellen. Nastjukoff hält es demnach für unentschieden, ob die Oxycellulose Aldehyd- oder Ketongruppen enthält, die sie zur Osazonbildung befähigen, oder ob dieser Vorgang eine blosse Fixierung des Phenylhydrazins auf der Faser — nach Art der Färbungen — vorstellt.

---

[1]) Cross und Bevan, Chem. News 63, 66 (und Will, Ber. 24 401).

Er hat nun nach der Methode von Lange[1]) in seiner Oxycellulose 61.38% Cellulose gefunden und berechnet hieraus und aus seinen Analysen (im Durchschnitt):

$$C = 43.20\%,$$
$$H = 6.08\%,$$

die Formel seiner Oxycellulose auf $C_{18}H_{30}O_{16} = (C_6H_{10}O_5)_2 + C_6H_{10}O_6$, wobei er den Anteil $C_6H_{10}O_6$ als eigentliche Oxycellulose (»oxycellulose proprement dite«) ansieht. Wie Suringar[2]) aber gezeigt hat, ist die Langesche Methode zur Bestimmung von Cellulose durchaus nicht einwandsfrei, da auch Cellulose dabei angegriffen wird[3]). Nastjukoff's eigentliche Oxycellulose müsste demnach noch sauerstoffreicher sein, als er annahm. Jedenfalls hat er kein einheitliches Produkt gehabt. Ferner passen seine Analysenzahlen ebenso gut auf Formeln wie $C_{24}H_{40}O_{21}$ und $C_{30}H_{50}O_{26}$:

$C_{18}H_{30}O_{16}$:	$C_{24}H_{40}O_{21}$:	$C_{30}H_{50}O_{26}$:	Gefunden:
C = 43.03%	43.37%	43.58%	43.20%
H = 5.97%;	6.02%;	6.05%;	6.08%.

und es scheint mir deshalb für nicht erwiesen zu erachten, dass genau $2\,C_6H_{10}O_5$ mit $1\,C_6H_{10}O_6$ die »Oxycellulose« bilden.

Es steht also nur fest, dass in allen angeführten Oxycellulosen mehr Sauerstoff enthalten ist, als der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass über die aus der Lösung in Kupferoxydammoniak (Schweizer's Reagens) wieder gefällte Cellulose verschiedene Ansichten herrschen, indem dieselbe einerseits als veränderte Cellulose, andererseits als zum Teil oxydierte Cellulose[4]) angesehen wird.

---

[1]) Lange, Ztschrft. f. physiol. Chem. 1889, 14, III, pag. 283 u. ff.

[2]) Suringar, Bestimmungsmethoden von Cellulose, Dissert. Göttingen 1896.

[3]) Auch ich habe mich gelegentlich einiger Bestimmungen von Cellulose davon überzeugt.

[4]) Beilstein, Handbuch der organ. Chemie I 1893, 1073 und Prud'homme, Moniteur scientifique 1891, 681.

Ausser der »Oxycellulose«, die, wie aus den erwähnten Arbeiten ersichtlich, nur durch blossen Eintritt von Sauerstoff in das Cellulose-Molekül entstanden sein soll, ist ferner die »Hydrocellulose« in Betracht zu ziehen, die durch Aufnahme von Wasser sich aus Cellulose bildet.

Diese Hydrocellulose entsteht durch Einwirkung von Säuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3 u. s. w.) und Alkalien (KOH, NaOH) auf Cellulose. Die Angaben über ihre chemische Zusammensetzung wie über ihr Verhalten sind jedoch auch noch recht widersprechend.

Mit der Hydrocellulose beschäftigte sich in erster Linie Girard[1]). Er erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Baumwolle als eine zerreibliche Masse, deren Analysenzahlen der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} = 2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ entsprechen.

Diese Hydrocellulose nimmt leicht Sauerstoff auf, besonders bei erhöhter Temperatur. Wird sie mehrere Tage auf 50° erhitzt, so nimmt sie allmählich eine gelbe Färbung an, ihr Gehalt an Kohlenstoff verringert sich, während der an Sauerstoff zunimmt. Der mit Wasser daraus erhaltene Auszug ist gefärbt und reduziert Fehling'sche Lösung und Silbernitrat. Auffälligerweise soll der unlösliche Rest unveränderte Hydrocellulose sein von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Durch Kochen mit verdünnter Kalilösung (1 : 100) erleidet die Hydrocellulose eine ähnliche Zersetzung wie durch Erhitzen allein. Im übrigen soll die Hydrocellulose im allgemeinen die Eigenschaften der Cellulose bewahrt haben und zu ihr im selben Verhältnis stehen, wie die Glucose zur Saccharose.

Aehnlich dieser Girard'schen Hydrocellulose verhält sich das Amyloid[2]), $C_{12}H_{22}O_{11}$, welches auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Baumwolle erhalten wird und vielleicht sogar mit der Hydrocellulose identisch ist.

---

[1]) Girard, Ber. 12, 2085; 14, 2834; Ann. de chem. et de phys. [5] 24, 337—384; Comptes rendues 1875, 81, 1105.

[2]) Vgl Tollens, Handbuch der Kohlehydrate I, 231.

Eine Hydrocellulose derselben Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10}, H_2O$ entsteht nach Cross und Bevan[1]) auch durch Einwirkung von concentrierten Alkalilösungen (mit einem Gehalt von mehr als 20 % NaOH) auf Baumwolle. Hierbei bildet sich eine Verbindung von der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$, 2 NaOH, welche durch Waschen mit Alkohol in $C_{12}H_{20}O_{10}$, NaOH übergeht, während Waschen mit Wasser den Uebergang in das Hydrat der Cellulose oder »Hydrocellulose« $C_{12}H_{20}O_{10}, H_2O$ bewirkt. Diese nach John Mercer[2]) als »Mercerisation« bekannte Reaction ist auch von diesem eingehend untersucht und hat in der Praxis bei der Behandlung der Baumwolle eine ausgedehnte Anwendung gefunden.

Ueberhaupt sind die Untersuchungen und Angaben über die Wirkung von Kali- und Natron-Lauge auf Cellulose sehr mannigfaltig. So fand z. B. Tauss[3]), dass Natronlauge beim Erhitzen mit Cellulose unter Druck grosse Mengen der letzteren löst; 8-prozentige Natronlauge z. B. löst bei 5 Atmosphären Druck die Hälfte der Cellulose und 14-prozentige Natronlauge gar Dreiviertel derselben beim nachherigen Behandeln mit Wasser. Letzteres hebt er besonders hervor, doch äussert er sich nicht näher über das in Lösung gegangene Produkt.

Auch in den Arbeiten von Winterstein[4]), Hoffmeister[5]), v. Rechenberg[6]) u. a. finden sich Angaben über die Löslichkeit der Cellulose in Natronlauge, doch wird hier das gelöste Produkt meist als Cellulose betrachtet, während doch augenscheinlich ein hydrolysiertes Produkt

[1]) Cross und Bevan, Cellulose, London 1895, 23–24; Chem. Ztg. 1890, Rep. 58; Chem. News 65, 77—78.

[2]) The Life and Labours of John Mercer. E. A. Parnell, London 1886.

[3]) Tauss, Chem. Centralblatt 1890, 2. 187 und Dingl. pol. Journ. 1890, 276, 411—428.

[4]) Winterstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, 391–400.

[5]) Hoffmeister, Chem. Ztg. 1888, 1263 und Landwirtschaftl. Versuchsstat. 39, 461—468.

[6]) v. Rechenberg, Journ. f. prakt. Chem. 2] 22, 23.

derselben vorliegt. Auch Tollens[1]) giebt in seinem Handbuch der Kohlehydrate eine kurze Uebersicht über diesen Gegenstand.

Die Resultate der einzelnen Autoren, manchmal sogar desselben Autors, sind im allgemeinen und im einzelnen oft widersprechend und in den analytischen Daten zu wenig festgelegt.

Ich habe nun in dem vorliegenden experimentellen Teil versucht, die Begriffe »Oxycellulose« und »Hydrocellulose« präciser zu definiren und die analytische Zusammensetzung dieser Verbindungen festzustellen. Hierbei ergab sich, dass von einer eigentlichen Oxycellulose, die also durch einfache Sauerstoff-Anlagerung an das Cellulosemolekül entstehen soll, nicht die Rede sein kann, sondern dass dabei stets hydrolysierende Vorgänge mit im Spiele sind. In einem Falle wählte ich zur Darstellung der »Oxycellulose« das Wasserstoffsuperoxyd. Hierdurch resultierte eine Oxycellulose, welche stark reduzierende Eigenschaften besass, sich mit Phenylhydrazin verband und fuchsinschweflige Säure rötete, kurz, sich als Aldehyd charakterisierte. Der Verlauf der Reaction als hydrolytischer Prozess wird leicht erklärlich, wenn man damit das Verhalten des Rohrzuckers gegen Wasserstoffsuperoxyd vergleicht[2]). Letzteres wirkt dabei nämlich in der Hauptsache als hydrolysierendes Mittel, entsprechend der Gleichung:

$$H_2O_2 = H_2O + O,$$

wobei Wasser in statu nascendi auftritt. In dieser Weise wird auch die Cellulose in völliger Analogie mit Rohrzucker zu einer Cellulose von niedrigerem Molekulargewicht invertiert. Diese so erhaltene »Oxycellulose«, deren Zusammensetzung ich analytisch festlegte, nenne ich »Hydral-

[1]) Tollens, Handbuch der Kohlehydrate I (1888), 223—224, 231; II (1895), 257.

[2]) Wurster, Ber. 22, 145; Centralbl. f. Physiologie 1, 33.

cellulose«. Die Hydralcellulose wird nun durch Alkali leicht verändert und erleidet dabei, ihrem aldehydischen Charakter entsprechend, eine Umwandlung einerseits in Alkohol (Cellulose), andererseits in Säure, (»Acidcellulose«). Die so erhaltene Acidcellulose unterscheidet sich von der Cellulose in erster Linie durch ihre Löslichkeit in kalter Natronlauge, aus welcher Lösung sie durch Säuren wieder ausfällt und so auch rein erhalten werden kann. Andererseits ist sie auch von der Hydralcellulose scharf unterschieden durch das Fehlen jeder aldehydischen Eigenschaft.

Zur Acidcellulose kann man ferner auch von der Cellulose direkt gelangen und zwar durch Natronlaugeeinwirkung oder durch Behandeln mit Schweizer's Reagens, denn die Auflösung der Cellulose in diesem Reagens ist kein einfacher Lösungsvorgang, sondern es findet hierbei eine Hydrolyse der Cellulose statt. Für Cellulose kennt man bisher kein Lösungsmittel.

Beim Trocknen geht die Acidcellulose in ihr Lacton über, das auch zur Analyse gelangte.

Die Hydrolyse der Cellulose durch die verschiedensten Agentien liess es ferner wahrscheinlich erscheinen, dass die Nitroprodukte der Cellulose keine einfachen Nitrocellulosen vorstellen, sondern Nitrohydrocellulosen. Durch Salpetersäure sollte ja auch Oxy- resp. Hydrocellulose entstehen, und es wäre doch unverständlich, wenn die schliesslich resultierenden Nitroderivate Abkömmlinge der unveränderten Cellulose wären. Zur Entscheidung dieser Frage wurde sowohl Cellulose als auch Hydrocellulose und Acidcellulose, also hydrolysierte Cellulosen der Nitrierung unterworfen und die Verbindungen mit einander verglichen. Hierbei ergab sich durch Analysen, Eigenschaften und Molekulargewicht die Identität aller drei, sodass in den Nitroverbindungen Nitrohydrocellulosen vorliegen.

Die vergleichenden Molekulargewichtsbestimmungen dieser drei Nitroverbindungen, die ich nach der Methode von Landsberger-Blasius[1]) mit einer besonderen Modifikation für den vorliegenden Fall ausführte, stellten zugleich für die Hydralcellulose die Molekulargrösse $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ fest; für die Cellulose ist also wahrscheinlich $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ anzunehmen.

[1]) Landsberger, Ber. 1898, 458.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose.

Als Ausgangsmaterial wurde reinste Filtrierpapiercellulose benutzt, welche zur Herstellung der sogenannten quantitativen Filter dient, und welche ich in Form fester, zusammengepresster Kuchen (à $^1/_2$ kg) aus der Fabrik von Schleicher & Schüll, Düren, bezog. Mikroskopisch wurde festgestellt, dass dies Filtrierpapier purissimum aus viel Baumwolle und wenig Leinen besteht. Die Reinheit dieser Cellulose wurde durch die Analyse festgestellt. Getrocknet bei 105° bis zur Gewichtsconstanz.

I. 0.2049 g Substanz lieferten 0.3347 g CO_2 und 0.1170 g H_2O.

II. 0.2099 g Substanz lieferten 0.3408 g CO_2 und 0.1183 g H_2O.

III. 0.2086 g Substanz lieferten 0.3390 g CO_2 und 0.1204 g H_2O.

IV. 0.2219 g Substanz lieferten 0.3625 g CO_2 und 0.1273 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:

C = 44.44 %
H = 6.17 %.

Gefunden (nach Abzug des Aschengehaltes):

	I.	II.	III.	IV.
C =	44.56 %	44.29 %	44.33 %	44.56 %
H =	6.39 %;	6.31 %;	6.46 %;	6.42 %.

Aschengehalt 0.014 %.

Nachdem so die Reinheit dieser Cellulose gezeigt war, wurde auch eine Cellulose mit etwas höherem Aschengehalt untersucht, welche unter der Marke G. 184 von Kaehler & Martini, Berlin, bezogen wurde und gewöhnlich zu Filtrationszwecken im Laboratorium dient. Diese zeigte unter dem Mikroskop viel Leinen- und weniger Baumwollfasern und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.2105 g Substanz lieferten 0.3386 g CO_2 und 0.1197 g H_2O.

II. 0.2295 g Substanz lieferten 0.3681 g CO_2 und 0.1320 g H_2O.

III. 0.2051 g Substanz lieferten 0.3314 g CO_2 und 0.1177 g H_2O.

Aschengehalt 0.83%.

Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:

C = 44.44%
H = 6.17%.

Gefunden (nach Abzug der Asche):

	I.	II.	III.
C =	44.25%	44.12%	44.44%
H =	6.42%;	6.52%;	6.47%.

Diese Cellulose war also von der anderen im wesentlichen nur durch den Aschengehalt unterschieden.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd wurde nur auf die erstere Cellulose vorgenommen. Das hierzu nötige hochconcentrierte und chemisch reine Wasserstoffsuperoxyd stellte ich mir aus dem käuflichen 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxyd medizinale durch Destillation dar nach dem von Wolffenstein[1]) angegebenen Verfahren. Auf diese Weise wurden concentrierte Lösungen dargestellt, welche 28—59% H_2O_2 enthielten und vollkommen aschenfrei waren.

[1]) Wolffenstein, Ber. 1894, 3307—3312.

Unter verschiedenen Bedingungen liess ich nun das Wasserstoffsuperoxyd auf die Cellulose einwirken. Die Versuche wurden in Glasstöpselflaschen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, und die Gefässe häufig umgeschüttelt.

I. 10 g Cellulose,
5 g Wasserstoffsuperoxyd (49%).
Dauer der Einwirkung 19 Tage.

II. 10 g Cellulose,
10 g Wasserstoffsuperoxyd (49%).
Dauer der Einwirkung 12 Tage.

III. 5 g Cellulose,
10 g Wasserstoffsuperoxyd (49%).
Dauer der Einwirkung 63 Tage.

IV. 5 g Cellulose,
34 g Wasserstoffsuperoxyd (59.1%).
Dauer der Einwirkung 23 Tage.

V. 21.7 g Cellulose,
43.5 g Wasserstoffsuperoxyd (28.8%).
Dauer der Einwirkung 22 Tage[1]).

VI. 50 g Cellulose,
50 g Wasserstoffsuperoxyd (40%).
Dauer der Einwirkung ca. 90 Tage.
Ausbeute: 42 g.

VII. 27.8 g Cellulose,
55.7 g Wasserstoffsuperoxyd (34%).
Dauer der Einwirkung 68 Tage.
Ausbeute: 21.5 g.

[1]) Um den Grad der Einwirkung nach verschiedenen Zeiten zu studieren, wurden zur Titration (s. S. 27—32) vom Versuch V Proben entnommen und zwar nach:

1.	24 Stunden	0.393 g
2.	3 Tagen	0.846 »
3.	6 »	1.149 »
4.	10 »	0.738 »
5.	22 » der Rest	14.314 »
	Im ganzen Ausbeute	17.440 g.

VIII. 10 g Cellulose,
20 g Wasserstoffsuperoxyd (4 %).
Dauer der Einwirkung 30 Tage[1]).

Die weitere Behandlung der Reaktionsprodukte geschah in folgender Weise: Die Proben wurden an der Saugpumpe mit Wasser so lange gewaschen, bis sich im Filtrat durch Kaliumpermanganat kein Wasserstoffsuperoxyd mehr nachweisen liess; dann wurde das Wasser durch Alkohol und Aether vertrieben und die Substanz im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure getrocknet.

So stellt sich das Reaktionsprodukt im allgemeinen als eine brüchig gewordene Masse dar; bei den Proben, wo die Wasserstoffsuperoxyd-Einwirkung eine längere war, z. B. bei Versuch VI und VII, war direkt ein feines, weisses Pulver entstanden. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Fasern an ihren Rändern wie scharf abgeschnitten.

Zur weiteren Aufklärung über den Reaktionsverlauf wurden noch folgende Versuche gemacht.

Um die Menge des verbrauchten Wasserstoffsuperoxydes zu bestimmen, wurden im Versuch IV, VII und VIII die Waschwässer auf ihren Gehalt an H_2O_2 untersucht. Hierbei ergab sich

im Versuch IV für 5 g Cellulose ein Verbrauch von 4.59 g H_2O_2, während in der Lösung 20.09 g H_2O_2 (100 %) angewandt waren;

im Versuch VII für 27.8 g Cellulose ein Verbrauch von 17.87 g H_2O_2 (angewandt 18.94 g H_2O_2);

im Versuch VIII für 10 g Cellulose wurden 0.8 g H_2O_2, d. h. alles vorhandene Wasserstoffsuperoxyd verbraucht.

[1]) Zur Beobachtung der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes nach verschiedenen Zeiten wurde die N-Bestimmung des Phenylhydrazinderivates (s. S. 23—25) benutzt. Für diesen Zweck wurden vom Versuch VIII

1. 1 g 15 Tage,
2. der Rest 7.46 g 30 Tage der Einwirkung des H_2O_2 ausgesetzt.

Aus den Zahlen ergiebt sich ein Verbrauch von H_2O_2 berechnet auf 1 $C_6H_{10}O_5$

bei Versuch IV: auf 1 $C_6H_{10}O_5$ . . . . 4.37 H_2O_2
» » VII: » » . . . . 3.05 »
» » VIII: » » . . . . 0.38 »

Diese verbrauchten Wasserstoffsuperoxydmengen dienten jedoch nicht allein zur Bildung der erwarteten Oxycellulose, sondern teils entwich der Sauerstoff als solcher, teils veranlasste er die Bildung wasserlöslicher Oxydations- und Hydrolysierungsprodukte (Dextrin etc.).

Die Menge der letzteren bei Versuch V — aus der Differenz der angewandten Cellulose und des erhaltenen Reaktionsproduktes (Hydralcellulose s. S. 12 u. 13) berechnet — betrug

bei Versuch V: 4.26 g, d. h. 19% der angewandten Cellulose;

bei Versuch VII 22.7%, und

bei Versuch VIII 13.8% der angewandten Cellulose.

Für die Analysen der durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds erhaltenen Produkte wurde das Trocknen bei 103—108° vorgenommen. Da ich infolge der ersten nicht übereinstimmenden Analysen die Beobachtung gemacht hatte, dass die getrockneten Cellulosen so hygroskopisch sind, dass sie selbst im Exsiccator über Nacht wieder Wasser anziehen, so habe ich bei allen in dieser Arbeit angegebenen Analysen jedesmal das Trocknen am selben Tage unmittelbar vor der Verbrennung vorgenommen. Die zur Analyse bestimmte Cellulosemenge wurde in ein Platinschiff gefüllt, dieses in ein verschliessbares Wägeglas geschoben, darin bei ca. 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann analysiert. Ich erhielt so die folgenden gut übereinstimmenden Zahlen.

Analyse des Produktes vom Versuch III:

1. 0.2215 g Substanz lieferten 0.3541 g CO_2 und 0.1188 g H_2O.

Gefunden: 1. C = 43.61 %
H = 6.00 %
O = 50.39 %.

Analysen des Produktes vom Versuch VII:

2. 0.2039 g Substanz lieferten 0.3260 g CO_2 und 0.1146 g H_2O.

3. 0.2063 g Substanz lieferten 0.3287 g CO_2 und 0.1157 g H_2O.

4. 0.2140 g Substanz lieferten 0.3443 g CO_2 und 0.1196 g H_2O.

5. 0.2036 g Substanz lieferten 0.3284 g CO_2 und 0.1116 g H_2O.

6. 0.2080 g Substanz lieferten 0.3345 g CO_2 und 0.1166 g H_2O.

7. 0.2069 g Substanz lieferten 0.3331 g CO_2 und 0.1154 g H_2O.

Gefunden:

	C	H	O
2.	43.61 %	6.29 %	50.10 %
3.	43.46 %	6.28 %	50.26 %
4.	43.89 %	6.26 %	49.85 %
5.	44.00 %	6.13 %	49.87 %
6.	43.87 %	6.27 %	49.86 %
7.	43.92 %	6.24 %	49.84 %
Im Durchschnitt:	43.79 %	6.24 %	49.97 %

Analyse des Produktes vom Versuch VII:

8. 0.2420 g Substanz lieferten 0.3887 g CO_2 und 0.1356 g H_2O.

Gefunden: 8. C = 43.81 %
H = 6.27 %
O = 49.92 %.

Aus allen Analysen des Einwirkungsproduktes vom Wasserstoffsuperoxyd ergiebt sich also, dass dasselbe in jedem Falle mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff enthält als die reine Cellulose.

Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:

$C = 44.44\,\%$, $H = 6.17\,\%$, $O = 49.39\,\%$.

Die gefundenen Zahlen passen ungefähr auf die Formel $(C_6H_{10}O_5)_6 + H_2O$ (vergl. die Tabelle). Es lassen sich indessen, wie aus der folgenden tabellarischen Uebersicht hervorgeht, für die gefundenen Zahlen auch andere Verhältnisse berechnen; allerdings dürfte ein kleineres Molekulargewicht als $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ ausgeschlossen sein.

$C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 40.00\,\%$	$H = 6.67\,\%$
$2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 42.10\,\%$	$H = 6.43\,\%$
$3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 42.86\,\%$	$H = 6.35\,\%$
$4\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 43.24\,\%$	$H = 6.31\,\%$
$5\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 43.48\,\%$	$H = 6.28\,\%$
$6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 43.64\,\%$	$H = 6.26\,\%$
$7\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 43.75\,\%$	$H = 6.25\,\%$
$8\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 43.84\,\%$	$H = 6.24\,\%$
$9\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 43.90\,\%$	$H = 6.23\,\%$
$10\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 43.96\,\%$	$H = 6.23\,\%$
$11\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 44.00\,\%$	$H = 6.22\,\%$
$12\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$:	$C = 44.04\,\%$	$H = 6.22\,\%$

$C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 40.45\,\%$	$H = 5.62\,\%$
$2\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 42.35\,\%$	$H = 5.88\,\%$
$3\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 43.03\,\%$	$H = 5.98\,\%$
$4\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 43.37\,\%$	$H = 6.02\,\%$
$5\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 43.58\,\%$	$H = 6.05\,\%$
$6\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 43.72\,\%$	$H = 6.07\,\%$
$7\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 43.83\,\%$	$H = 6.09\,\%$
$8\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 43.90\,\%$	$H = 6.10\,\%$
$9\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 43.96\,\%$	$H = 6.11\,\%$
$10\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 44.01\,\%$	$H = 6.11\,\%$
$11\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 44.05\,\%$	$H = 6.12\,\%$
$12\,C_6H_{10}O_5 + O$:	$C = 44.08\,\%$	$H = 6.12\,\%$.

Aus den obigen analytischen Zahlen lässt sich nun allerdings nicht ersehen, ob ein O-Atom oder ein Molekül

H_2O eingetreten ist, wohl aber sprechen für eine Wasseraufnahme folgende Gründe.

Die entstandene Cellulose zeigt nämlich in erster Reihe die auffallende Eigenschaft, stark reduzierend zu wirken und zwar sowohl auf Fehling'sche Lösung, als auch auf ammoniakalische Silberlösung, während das Ausgangsmaterial dies in keiner Weise thut. Die darin zum Vorschein kommende Aldehyd-Natur zeigt diese Cellulose weiter in ihrem Verhalten, fuchsinschweflige Säure zu röten, genau wie der Traubenzucker, nur weniger energisch, und mit Phenylhydrazin sich zu einem Hydrazin zu vereinigen. Diese Reaktionen deuten auf die Verhältnisse hin, wie sie Wasserstoffsuperoxyd auf Rohrzucker ausübt. Bei diesem von Wurster[1]) beobachteten Prozesse tritt nämlich Hydrolyse ein; der Rohrzucker wird invertiert:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O_2 = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6} + O$$

Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt dabei nicht oxydierend, sondern hydrolysierend, indem bei der Zersetzung des H_2O_2 neben dem O doch auch H_2O in statu nascendi auftritt.

Man wäre demnach berechtigt, das Einwirkungsprodukt des Wasserstoffsuperoxydes auch »Hydrocellulose« zu nennen. Die bekannten Hydrocellulosen, deren Eigenschaften im theoretischen Teil beschrieben sind, zeigen jedoch die obigen Reaktionen nicht, letztere sind hingegen bei Oxycellulosen[2]) beobachtet worden, das Produkt müsste demnach als Oxycellulose bezeichnet werden. Da nun aber die Oxycellulose durch einen reinen Oxydationsprozess aus der Cellulose entstanden sein soll, während ich hier einen hydrolysierenden Einfluss annehme, so möchte ich, um diese als Aldehyd gut definierte Verbindung aus dem Gruppenbegriff »Oxycellulose« hervorzuheben, diese Art der Cellulose »Hydralcellulose« nennen.

[1]) Wurster,, Ber. 22 (1889) Ref. 145 und Zentralblatt f. Physiol. I, 33—35.

[2]) Cross und Bevan, Ber. 27 (1894), 1063.

a) Hydralcellulose und Phenylhydrazin.

Die Hydralcellulose vereinigt sich mit Phenylhydrazin infolge ihrer schon oben erwähnten aldehydartigen Eigenschaften zu einer wohlcharakterisierten Verbindung von gelber Farbe. Die Darstellung derselben geschah in folgender Weise. Es wurde die betreffende Menge Hydralcellulose in einem Kölbchen mit Phenylhydrazin übergossen und der mit Luftkühlrohr versehene Kolben auf siedendem Wasserbade erwärmt. So wurden angesetzt:

1. 1 g Hydralcellulose (vom Versuch VI, S. 17) mit 1.6 g Phenylhydrazin.
   Dauer der Einwirkung 4 Stunden.
2. 1 g Hydralcellulose (VI) mit 0.7 g Phenylhydrazin.
   Dauer der Einwirkung $3^1/_2$ Stunden.
3. 2.7 g Hydralcellulose (VI) mit 2.9 g essigsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung.
   Dauer der Einwirkung 3 Stunden.
4. 1 g Hydralcellulose (VI) mit 8.3 g Phenylhydrazin.
   Dauer der Einwirkung 2 Stunden.
5. 1 g Hydralcellulose (VI) mit 8.3 g Phenylhydrazin.
   Dauer der Einwirkung: 2 Stunden auf dem Wasserbade und $^1/_2$ Stunde im Luftbade bis 150^0.
6. 4 g Hydralcellulose (VII) mit 22.6 g Phenylhydrazin.
   Dauer der Einwirkung 2 Stunden.
7. 1 g Hydralcellulose (vom Versuch VIII, 1 s. S. 18, Anm. 1) mit 4.4 g Phenylhydrazin.
   Dauer der Einwirkung 2 Stunden.
8. 1 g Hydralcellulose (VIII, 2) mit 4 g Phenylhydrazin.
   Dauer der Einwirkung 2 Stunden.

Das Reaktionsprodukt wurde meist mit Alkohol gewaschen bis zum Verschwinden der Phenylhydrazinreaktion mittelst Fehling'scher Lösung und der Alkohol durch Aether verdrängt; nur bei Versuch 1 und 3 wurde mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol, Aether ge-

waschen. Durch das Waschen mit Essigsäure wurde ein besonderer Einfluss nicht beobachtet.

Das erhaltene Produkt war dem Aussehen nach von gleichmässig schön lichtgelber Farbe und seidenartigem Glanz (nur bei 7 und 8 war dasselbe blassgelb). Es hatte den Anschein, als ob es in feinen, kleinen Nadeln krystallisirt wäre; doch waren die vermeintlichen Nadeln nur die noch zu erkennenden, seidenglänzenden Strukturfasern des Papiers.

Für die folgenden Analysen wurden die Substanzen jedesmal direkt vor der Verbrennung bei 100—105° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Dumas ausgeführt.

1. 0.4412 g Substanz vom Versuch 1 (S. 23) lieferten 5.0 ccm N bei 22° und 752.1 mm.

2. 0.5181 g Substanz vom Versuch 2 lieferten 6.8 ccm N bei 22° und 752.1 mm.

3a. 0.5042 g Substanz vom Versuch 3 lieferten 8.1 ccm N bei 22° und 760.9 mm.

3b. 0.5097 g Substanz vom Versuch 3 lieferten 7.2 ccm N bei 23° und 765.6 mm.

3c. 0.2204 g Substanz vom Versuch 3 lieferten 0.3599 g CO_2 und 0.1343 g H_2O.

4. 0.5026 g Substanz vom Versuch 4 lieferten 7.5 ccm N bei 23° und 761.8 mm.

5a. 0.4980 g Substanz vom Versuch 5 lieferten 7.4 ccm N bei 23° und 761.8 mm.

5b. 0.2154 g Substanz vom Versuch 5 lieferten 0.3530 g CO_2 und 0.1318 g H_2O.

6a. 0.5322 g Substanz vom Versuch 6 lieferten 5.5 ccm N bei 19° und 755.0 mm.

6b. 0.4998 g Substanz vom Versuch 6 lieferten 5.7 ccm N bei 22° und 754.6 mm.

7. 0.8098 g Substanz vom Versuch 7 lieferten 4.2 ccm N bei 20° und 761.0 mm.

8. 0.8694 g Substanz vom Versuch 8 lieferten 5.2 ccm N bei 20° und 761.0 mm.

Gefunden:

1. N = 1.28%;
2. N = 1.48%;
3. a) N = 1.83%;
   b) N = 1.63%;
   c) C = 44.54%, H = 6.82%;
4. N = 1.70%;
5. a) N = 1.69%;
   b) C = 44.70%, H = 6.85%;
6. a) N = 1.19%;
   b) N = 1.29%;
7. N = 0.60%;
8. N = 0.69%.

Berechnet für:

$C_{36}H_{62}O_{30}N_2HC_6H_5 = C_{42}H_{68}N_2O_{30}$:

C = 46.6; H = 6.3; N = 2.6.

Wie aus den Analysen zu ersehen — es kommen hier namentlich die Analysen 3—5 in Betracht — liegt das Hydrazon $C_{36}H_{62}O_{30}N_2HC_6H_5$ in reinem Zustande nicht vor, doch ist sicherlich eine reichliche Bildung desselben eingetreten. Nastjukoff erhielt bei der Behandlung seiner »Oxycellulose« ein Reaktionsprodukt von nur 0.28% Stickstoffgehalt; jedenfalls ein Beweis, dass meine Hydralcellulose mit seiner »Oxycellulose« nicht identisch ist, oder dass seine Oxycellulose nur einen Teil von der Hydralcellulose enthält.

Was die Reinheit der dargestellten Hydralcellulose betrifft, so konnte man aus dem Verhalten ihrer Hydrazonverbindung gegen Natronlauge schliessen, dass sie keine unveränderte Cellulose mehr enthielt. Hierbei löste sich nämlich ein Teil auf, während ein anderer ungelöst blieb[1]). Aus der alkalischen Lösung liess sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Hydrazon wieder ausfällen. Den Mechanismus dieser Reaktion selber habe ich noch nicht klar erkannt; für mich kommt aber hier nur in Be-

[1]) Glucosazon ist in Natronlauge vollkommen unlöslich.

tracht, dass beide Teile, der in Natronlauge ungelöste und der darin lösliche und durch Schwefelsäurefällung wiedergewonnene, im Stickstoffgehalt sich gleich erwiesen, während doch bei einem etwaigen Gehalt der Hydralcellulose an unveränderter Cellulose der in Natronlauge unlösliche Teil notwendigerweise weniger Stickstoff hätte aufweisen müssen.

Es wurden[1]) 0.9623 g Hydrazon (N = 1.7%; getrocknet bei 100—110° bis zum constanten Gewicht) in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit 270 ccm 3.1-prozentiger Natronlauge etwa 10 Minuten geschüttelt; hierauf wurde vom Ungelösten abfiltriert. Der im alkalischen Filtrat gelöste Teil wurde durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Beide Teile wurden auf dem Filter mit Wasser, Alkohol und Aether vollkommen ausgewaschen und bei 100—110° getrocknet. Es ergab sich:

löslicher Teil . . .	0.6708 g	(= 69.7%)
unlöslicher Teil . .	0.1394 »	(= 14.5%)
Sa.	0.8102 g	
angewandt	0.9623 »	
Verlust	0.1521 g	(= 15.8%).

In NaOH löslicher Teil.

0.5080 g Substanz lieferten 7.5 ccm N bei 19° und 744.6 mm.

Gefunden: N = 1.67%.

In NaOH unlöslicher Teil.

0.0861 g Substanz lieferten 1.25 ccm N bei 21° und 744.6 mm.

Gefunden: N = 1.63%.

Das Hydrazon wird wie Cellulose von Schweizer's Reagens (Kupferoxydammoniak) vollkommen gelöst; unlöslich ist es in Benzol, Toluol, Cumol, Chloroform und andern Lösungsmitteln.

[1]) Zwei andere Versuche konnten wegen Schwierigkeiten beim Filtrieren der alkalischen Lösung nicht zu Ende geführt werden.

Es sei an dieser Stelle noch bemerkt, dass für die fortschreitende Bildung der Hydralcellulose aus Cellulose und Wasserstoffsuperoxyd der Stickstoffgehalt der Hydrazinverbindung als Maassstab benutzt werden kann, insofern nämlich die gebildeten Aldehydgruppen in Beziehung zu der aufgenommenen Menge des Phenylhydrazins stehen. Im Vergleich zu Versuch VI (S. 17) (Analysen 3, 4 und 5, S. 24 u. 25) war demnach beim Versuch VII (S. 17) (Analyse 6, S. 24 u. 25) die Einwirkung eine heftigere und scheint also das gelbliche Produkt zum Teil schon weiter zerlegt zu sein, was auch mit der Ausbeute im Einklang steht.

Beim Versuch VIII (S. 18) (Analyse 7 und 8) war viel weniger Wasserstoffsuperoxyd als bei den vorigen Versuchen angewandt, infolgedessen die Einwirkung auch viel geringer. Der längere Zeit der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds ausgesetzte Teil VIII, 2 (s. S. 18 Anm.) zeigte wieder mehr Aufnahmefähigkeit für Phenylhydrazin (Analyse 8) als der Teil VIII, 1, auf welchen das Wasserstoffsuperoxyd nur halb so lange eingewirkt hatte (Analyse 7).

Es folgt hieraus, dass durch Erhöhung der Concentration des Wasserstoffsuperoxyds und durch Verlängerung der Einwirkung die Bildung an Hydralcellulose gesteigert werden kann bis zu einem Maximum; da aber die gebildete Hydralcellulose wieder weiter zerlegt wird, so wird durch zu lange und kräftige Einwirkung die Ausbeute wieder verringert.

b) Hydralcellulose und Fehling'sche Lösung.

Ein anderes Mittel, den Grad der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Cellulose zu bestimmen, schien mir das Verhalten der Hydralcellulose zu bieten, in der Siedehitze auf Fehling'sche Lösung reduzierend zu wirken. Durch Titration — nach Analogie mit dem Traubenzucker — musste sich dann die Menge der gebildeten Hydralcellulose bestimmen lassen. Wenn diese Reaktion quantitativ verlief, musste sie auch im Zusammenhang mit

den gefundenen Analysenresultaten einen Rückschluss auf die Molekulargrösse der Hydralcellulose gewähren.

Zur Titration wurde die betreffende Menge Hydralcellulose in einem Becherglase mit Wasser aufgeschwemmt, zum Sieden erhitzt und die Fehling'sche Lösung aus einer Bürette zufliessen gelassen. Das Ende der Reaktion wurde durch die Tüpfelprobe mit gelbem Blutlaugensalz bestimmt. Trotzdem die Versuchsbedingungen möglichst günstig gewählt waren und trotz peinlichster Einhaltung derselben, ergaben sich indess zu grosse Differenzen in den Resultaten (vgl. die Tab. S. 30 u. 31, Spalte a, b und c). Offenbar wirkte die Fehling'sche Lösung weiter auf die Hydralcellulose ein und blieb die Wirkung nicht bei einer bestimmten Phase stehen, wie es beim Traubenzucker der Fall ist.

In der Weise, wie aus dem Traubenzucker durch Behandlung mit Fehling'scher Lösung durch Umwandlung der Aldehyd-Gruppe in die Carboxyl-Gruppe Gluconsäure gebildet wird, musste auch aus der Hydralcellulose eine Säure gebildet werden.

In der That erhielt ich nach dem Erwärmen mit Fehling'scher Lösung und Abfiltrieren im Filtrat durch Salzsäurezusatz einen flockigen, weissen Niederschlag, der abfiltriert und vollkommen ausgewaschen keine reduzierenden Eigenschaften mehr hatte, sich wieder in Natronlauge löste und also die erwartete Säure vorstellte, die ich »Acidcellulose« nenne. Dieselbe trocknet zu einer bröckligen, pulverisierbaren Masse zusammen.

Zur Prüfung des rationellsten Verfahrens, diese Säure zu erhalten, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

A. 0.2053 g der Hydralcellulose I (S. 17) nach der Behandlung mit Fehling'scher Lösung, ebenso

B. 0.1733 g Hydralcellulose IV, ebenfalls nach der Behandlung mit Fehling'scher Lösung und zum Vergleich;

C. 0.2015 g reine Cellulose wurden mit je 12.5 ccm Natronlauge (1.5% NaOH) im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 130—140° erhitzt;

D. 0.4652 g Hydralcellulose I nach der Behandlung mit Fehling'scher Lösung wurden $2^1/_2$ Stunden mit 25 ccm Natronlauge (1.5% NaOH) auf dem Wasserbad erhitzt (mit Rückflusskühler).

Die Filtrate aller vier Versuche zeigten insofern gleiches Verhalten, als sie, mit Säure versetzt, keinen Niederschlag von Acidcellulose oder höchstens eine geringe Trübung gaben, welche quantitativ nicht bestimmbar war. Der Gewichtsverlust, den die einzelnen Cellulosen durch Bildung wasserlöslicher Substanzen erlitten, war beim Versuch D am grössten, bei Versuch C (reine Cellulose) am geringsten.

Die Anwendung stärkerer Natronlauge schien daher geboten. Um die Wirkung dieser zu beobachten, wurde die Menge vom Versuch A mit ca. 12-prozentiger Natronlauge kurze Zeit im Reagensglase gekocht, abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Es entstand ein flockiger Niederschlag.

Derselbe Versuch (s. Tab. No. 9) wurde nun mit der Menge vom Versuch D quantitativ durchgeführt. 0.3904 g wurden 5 Minuten mit 50 ccm 10-prozentiger Natronlauge im Becherglas gekocht und vom Ungelösten abfiltriert. Im angesäuerten Filtrat schied sich eine beträchtliche Menge des oben erwähnten Niederschlages ab. Es waren

angewandt	0.3904 g.	
davon in NaOH unlöslich .	0.2241 »	(= 57.4%),
» » » löslich . .	0.1596 »	(= 40.9%),
Verlust, also wasserlöslich .	0.0067 »	(= 1.7%).

Eine Reihe ähnlicher Versuche wurde angestellt, deren Resultate der besseren Uebersicht halber in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	a) Angewandte Substanz (S. 17) (Hydral-cellulose) in g	b) Reduzierte Fehlingsche Lösung in ccm	c) Reduzierte Fehlingsche Lösung berechnet auf 1 g Substanz in ccm	d) Produkt nach dem Behandeln mit Fehlingscher Lösung in g	e) In Natronlauge (10% NaOH) unlösl. Produkt	f) In Natronlauge (10% NaOH) lösl. Produkt (Acid-cellulose-lacton)	g) Verlust beim Behandeln mit Natronlauge	h) Verlust im Ganzen in % von a.
1	0.8293 g II	15.7	18.93	0.6682 g = 80.6% a	0.5365 g = 64.7% a	0.0937 g = 11.3% a	0.0380 g = 4.6% a	24.0%
2	1.5147 g II	219.5 1/10 F.L.	14.49	1.2916 g = 85.3% a	1.0970 g = 72.4% a	0.1602 g = 10.6% a	0.0344 g = 2.3% a	17.0%
3	0.3933 g IV	12.0	30.51	0.3580 g = 91.0% a	0.2588 g = 65.8% a	0.0401 g = 10.2% a	0.0591 g = 15.0% a	24.0%
4	1.3677 g IV	174.8 1/10 F.L.	12.68	1.2414 g = 90.8% a	0.8990 g = 65.7% a	0.2162 g = 15.8% a	0.1262 g = 9.2% a	18.4%
5	1.3871 g IV	147 1/10 F.L.	10.60	1.2632 g = 91.1% a	0.9297 g = 67.0% a	0.2356 g = 17.0% a	0.0979 g = 7.1% a	16.0%
6	2.2516 g I	31.7	14.08	1.8591 g = 82.6% a	1.3316 g = 59.1% a	0.4312 g = 19.2% a	0.0963 g = 4.3% a	21.7%

7	1.0281 g I	13.0	12.64	0.8762 g = 85.2% a	0.6297 g = 61.3% a	0.2031 g = 19.8% a	0.0434 g = 4.2% a	19.0%
8	1.0723 g I	mit Kupferacetat behandelt		0.9950 g = 92.8% a	0.6448 g = 60.1% a	0.1581 g = 14.7% a	0.1921 g = 17.9% a	26.1%
9	0.5735 g I	8.0	13.95	0.4652 g = 81.1% a Diese wurden 2½ Stunden mit 25 ccm 1.5% Natronlauge erhitzt. Nach dem Waschen und Trocknen waren es: **0.3904** g = 68.1% a	0.2241 g = 39.1% a = 57.4% d	0.1596 g = 27.8% a = 40.9% d	0.0067 g = 1.2% a = 1.7% d	33.1% a
10	0.3930 g V,1 (s. S. 17, Anm.)	67 1/10 F.L.	17.05	0.3581 g = 91.1% a	0.3274 g = 83.3% a	0.0076 g = 1.9% a	0.0231 g = 5.9% a	14.8%
11	0.8462 g V,2	45.2 1/10 F.L.	5.34	0.8116 g = 95.9% a	0.6910 g = 81.7% a	0.0420 g = 5.0% a	0.0786 g = 9.3% a	13.4%
12	1.1489 g V,3	148.8 1/10 F.L.	12.88	1.0206 g = 88.8% a	0.7807 g = 67.9% a	0.1425 g = 12.4% a	0.0974 g = 8.5% a	19.7%
13	0.7379 g V,4	100 1/10 F.L.	13.55	0.6461 g = 87.6% a	0.4857 g = 65.8% a	0.1010 g = 13.7% a	0.0584 g = 8.1% a	20.5%

Bei den Versuchen 10—13 lässt die gebildete Menge von Acidcellulose (Spalte f) darauf schliessen, dass durch längere Einwirkung des H_2O_2 mehr Hydralcellulose gebildet worden ist, aus welcher dann wieder die Acidcellulose resultierte.

Um zu sehen, ob Natronlauge schon vor dem Behandeln mit Fehling'scher Lösung, d. h. bevor sich durch letztere die Carbonsäure gebildet hat, wesentliche Mengen aus Hydralcellulose löst, wurde der folgende Versuch (14) quantitativ durchgeführt. 1.0592 g Hydralcellulose IV (S. 17) wurden mit 50 ccm 10-prozentiger Natronlauge eben zum Sieden erhitzt, dann die Lösung verdünnt und von der ungelösten Cellulose abfiltriert. Nach dem Waschen und Trocknen betrug diese 0.7565 g. Aus dem Filtrat wurden durch verdünnte Schwefelsäure 0.1298 g ausgefällt. Die 0.7565 g Cellulose wurden mit $^1/_{10}$ Fehling'scher Lösung titriert. Verbraucht wurden 30 ccm, d. h. auf 1 g Substanz 4 ccm N.-Fehling'sche Lösung, also viel weniger als bei den Versuchen 3, 4 und 5 (s. Tab.). Nach der Titration betrug die Menge der Cellulose 0.6896 g. Diese wurden nun nochmals wie oben mit 10-prozentiger Natronlauge behandelt. Es blieben ungelöst 0.6465 g, gelöst und wieder gefällt wurden 0.0133 g. Der besseren Uebersicht halber ist in der nebenstehenden Tabelle das Resultat zusammengestellt.

Dieser Versuch zeigt also, dass Natronlauge schon an und für sich auf die Hydralcellulose einwirkt und einen Teil derselben zur Lösung bringt, welcher sich aus dieser durch verdünnte Säuren wieder ausfällen lässt. Wahrscheinlich ist der Niederschlag mit der oben erwähnten Acidcellulose identisch. Ist dies der Fall, so ergeben sich hieraus zwei Möglichkeiten, nämlich entweder ist die Acidcellulose, als solche durch das Wasserstoffsuperoxyd gebildet, schon in der Hydralcellulose enthalten und wird durch die Natronlauge nur extrahiert, oder die Natronlauge selbst veranlasst die Bildung der Acidcellulose. Letztere Annahme wäre leicht dadurch zu erklären, dass

	Angewandte Menge IV	Nach dem Behandeln mit Na OH			Nach dem Behandeln mit Fehlingscher Lösung		Nach dem 2. Behandeln mit Na OH		
		Unlösliche Menge	Lösliche Menge	Verlust	Unlösliche Menge	Verlust	Unlösliche Menge	Lösliche Menge	Verlust
14	1.0592 g	0.7565 g = 71.4%	0.1298 g = 12.3%	0.1729 g = 16.3%	0.6896 g = 65.1%	0.0669 g = 6.3%	0.6465 g = 61.0%	0.0133 g = 1.3%	0.0299 g = 2.8%

Also im Ganzen: Rückstand . . . . . 61.0 %
In NaOH lösl. Produkt . . . 13.6 %
In H_2O lösl. Teil, also Verlust 25.4 %

die Natronlauge die Hydralcellulose (den Aldehyd) spaltet in Säure (Acidcellulose) und Alkohol (Cellulose). Diese Betrachtungen führten zu den folgenden Versuchen.

c. Hydralcellulose und Natronlauge.

Einwirkung in der Wärme.

1. Eine kleine Menge Hydralcellulose II (S. 17) wurde mit verdünnter Natronlauge (ca. 3%) im Reagensglase kurze Zeit gekocht, abfiltriert und die Lösung angesäuert. Es erfolgte keine Fällung, kaum eine merkliche Trübung.

Hydralcellulose vom Versuch IV (S. 17), ebenso behandelt, zeigte das gleiche Verhalten.

2. 4 g Hydralcellulose V, 5 (S. 17 Anm.) wurden mit 40 g 10-prozentiger Natronlauge aufgekocht, die Lösung etwas verdünnt, vom ungelösten Rückstand abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der entstandene flockige Niederschlag wurde auf dem Filter gut ausgewaschen[1]).

Einwirkung in der Kälte.

3. 2 g Hydralcellulose V, 5 wurden mit 20 g 10-prozentiger Natronlauge 2 Tage stehen gelassen. Hierdurch löste sich ein Teil, ein anderer blieb ungelöst. Vom Ungelösten wurde abfiltriert und wie bei 2. weiter behandelt.

Die hierbei nicht gelöste Cellulose hatte bei diesen Versuchen ihre Reduktionsfähigkeit fast ganz eingebüsst. Die Niederschläge von 2. und 3. waren identisch, denn sie verhielten sich in folgenden Versuchen vollkommen gleich.

Der feuchte Niederschlag reduziert Fehling'sche Lösung nicht mehr und bildet auch mit Phenylhydrazin keine Verbindung. Er löst sich leicht wieder in 10-prozentiger oder stärkerer Natronlauge. Auch kalte konzen-

[1]) Das Auswaschen der Mineralsubstanzen aus den Niederschlägen nahm immer viel Zeit in Anspruch (oft 2—3 Wochen); wie denn überhaupt die Eigenschaften der Cellulose, welche sie uns als Filtrationsmittel unentbehrlich machen, hier die Untersuchung sehr erschwerten.

trierte Salzsäure löst ihn unverändert auf, und wird er aus dieser Lösung durch viel Wasser oder durch Neutralisieren mit verdünntem Alkali wieder ausgeschieden. Das Filtrat reduziert Fehling'sche Lösung nicht. Kocht man dagegen die salzsaure Lösung vorher auf oder lässt sie längere Zeit in der Kälte stehen, so fällt durch Verdünnen mit Wasser oder durch Neutralisieren mit Alkali oder Ammoniak kein Niederschlag mehr aus; die Lösung reduziert jetzt stark Fehling'sche Lösung. Die Salzsäure hat völlige Umwandlung in Dextrin, Dextrose etc. herbeigeführt.

In gesättigter Barythydrat- und Natriumkarbonatlösung ist der Körper weder in der Kälte, noch in der Wärme löslich. Ebenso waren die Versuche, ihn in Ammoniak zu lösen, erfolglos; auch beim Einleiten von Ammoniakgas löste sich nichts. (Vergl. die Angaben Nastjukoff's S. 8; der von ihm auf ähnliche Weise erhaltene Niederschlag löst sich in Ammoniak.)

In allen ihren Eigenschaften und dem ganzen Verhalten nach war ferner die durch Fehling'sche Lösung aus der Hydralcellulose erhaltene Acidcellulose mit der obigen aus Hydralcellulose durch Natronlauge-Einwirkung gebildeten Cellulose identisch. Dadurch zeigte sich auch klar, dass die Wirkung der Fehling'schen Lösung auf die Hydralcellulose zum grossen Teil dem im Fehling-schen Reagens vorhandenen Alkali zuzuschreiben ist[1]). Die Natronlauge verhält sich also gegen Hydralcellulose, wie sie gewöhnlich gegen Aldehyde reagiert, indem sie dieselben in Säure und Alkohol überführt; hier bildet sie aus Hydralcellulose (Aldehyd) einerseits den Alkohol: Cellulose, andererseits die Säure: Acidcellulose.

Die Eigenschaften der feuchten Acidcellulose verändern sich nun beim Trocknen, vor allem verliert sie ihre Löslichkeit in Natronlauge und ihre leichte Hydroly-

[1]) Dieser Umstand erklärt auch die Differenzen bei den Titrierversuchen (s. Tabelle, S. 30—31).

sierbarkeit durch concentrierte Salzsäure. Sie stellt dann eine hellgraue, hornähnliche, äusserst harte, spröde Masse dar, die im Mineralmörser gepulvert werden musste. Offenbar erleidet die Acidcellulose beim Trocknen eine Veränderung in ihrem Molekül, die verhältnismässig grosse Reaktionsfähigkeit der feuchten Acidcellulose kommt garnicht mehr zum Ausdruck, und in dem trockenen Körper liegt wieder eine Cellulose mit allen ihren trägen, indifferenten Eigenschaften vor.

Dieser Unterschied zwischen der feuchten und trockenen Acidcellulose lässt sich nur durch Wasseraustritt und Lactonbildung erklären, und in der That stehen die Analysen im Einklang mit dieser Anschauung; die Zusammensetzung der getrockneten Acidcellulose entspricht nicht der Formel $C_{36}H_{62}O_{32}$, sondern der um ein Molekül H_2O ärmeren $C_{36}H_{60}O_{31}$.

Die Substanz wurde, wie immer, kurz vor der Verbrennung bei 105° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Asche = 3.05 % (Al_2O_3)[1]).

I. 0.1763 g Substanz lieferten 0.2715 g CO_2 und 0.1007 g H_2O.

II. 0.2472 g Substanz lieferten 0.3820 g CO_2 und 0.1419 g H_2O.

Berechnet für $C_{36}H_{60}O_{31}$:

	C	H
	43.7 %;	6.1 %;
Gefunden: I.	43.3 %;	6.5 %;
II.	43.4 %;	6.5 %.

Zum Schluss seien die Eigenschaften der Hydralcellulose noch einmal zusammengestellt und mit denen anderer Oxycellulosen verglichen.

1. Die Hydralcellulose reduziert Fehling'sche Lösung in der Wärme, wie die anderen bisher Oxycellulosen ge-

[1]) Aus der Natronlauge herrührend.

nannten Verbindungen; sie reduziert ebenfalls alkalische Silberlösung.

2. Sie rötet fuchsinschweflige Säure[1]).

3. Sie bildet ein Phenylhydrazinderivat, dessen Stickstoffgehalt (ca. 1.7%) im Gegensatz zum Osazon von Nastjukoff[2]) (0.28% N) viel höher ist.

4. Sie ist löslich in Schweizer's Reagens, verliert aber dabei ihre reduzierende Eigenschaft.

5. Sie ist in verdünntem Alkali und Ammoniak unlöslich (im Gegensatz zu Cross und Bevan's Oxycellulose).

6. Bei der Behandlung mit Alkali (10%) in der Kälte verliert sie ihre reduzierende Fähigkeit (im Gegensatz zu der von Witz[3]) und Nastjukoff[2]) hergestellten Oxycellulose, welche durch diese Behandlung intakt bleibt[4]).

7. Beim Kochen mit Alkali wird sie in Alkohol (Cellulose) und Säure (Acidcellulose) gespalten (Nastjukoff giebt an, dass sich seine Oxycellulose hierbei »zersetzt«). Die Spaltungsprodukte reduzieren Fehling'sche Lösung nicht mehr. Die Acidcellulose, welche als flockiger Niederschlag erhalten wird, ist in Ammoniak unlöslich. (Im Gegensatz hierzu giebt Nastjukoff, welcher aus der alkalischen Lösung auch einen flockigen Niederschlag erhält, an, dass derselbe in Ammoniak löslich ist[5]).)

8. Die Analysen der Hydralcellulose (S. 20) deuten auf die Formel:

$$C_{36}H_{62}O_{31}$$

im Gegensatz zu den viel sauerstoffreicheren Formeln für Oxycellulose von

---

[1]) Cross und Bevan geben von den natürlichen Oxycellulosen ähnliche Reaktionen an; vergl. Ber. 1894, 1061.

[2]) Vergl. Anm. 5, S. 7.

[3]) Vergl. Anm. 1 u. 3, S. 6.

[4]) Ich habe diese Versuche mit Nastjukoff's Oxycellulose wiederholt, dabei aber gefunden, dass sie, mit 10prozentiger Natronlauge behandelt, ihre Reduktionskraft vollständig verliert.

[5]) Vergl. S. 8.

Nastjukoff: $C_{18}H_{30}O_{16}$,
Cross und Bevan: $C_{18}H_{26}O_{16}$;
aber ähnlich der früher von Tollens[1]) angegebenen Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$[2]).

B. Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose.

Die Bildung der Acidcellulose resp. des Acidcelluloselactons aus Hydralcellulose durch Einwirkung von Natronlauge führte unmittelbar zu dem Versuch, Natronlauge direkt auf Cellulose reagieren zu lassen. War die Bildung der Hydralcellulose aus Cellulose in der That ein hydrolytischer Prozess und kein oxydativer, so musste sich durch Natronlauge, die ja sicher nur eine rein hydrolysierende Wirkung ausübt, dasselbe Einwirkungsprodukt bilden. Demnach liess sich auch hier das Entstehen der Acidcellulose erwarten. Dies war auch der Fall. Hydralcellulose konnte andererseits nicht als Reaktionsprodukt auftreten, weil diese, wie die früheren Untersuchungen gelehrt hatten, durch Natronlauge verändert wird.

Nach vielen Versuchen erwies sich das folgende Verfahren zur Darstellung der Acidcellulose am vorteilhaftesten. Die Cellulose[3]) (65 g) wurde mit 30-prozentiger Natronlauge (ca. 900 g) in einer Schale übergossen, sodass sie von derselben bedeckt war, gehörig durchgerührt und rasch zum Sieden erhitzt. Nach etwa einstündigem Kochen wurde die Lauge, soweit es ging, klar abgegossen und dann auch aus der Papiermasse mit den Händen, die durch Gummihandschuhe geschützt waren, tüchtig ausgepresst. Hierauf wurde die noch Natronlauge-haltige Cellulose mit warmem Wasser übergossen, noch einige

[1]) Ann. d. Chem. **267**, 366.

[2]) Die neuerdings von v. Faber und Tollens, Ber. **32**, 2589, für Oxycellulosen angegebenen Analysenzahlen deuten auf die Formeln $C_{12}H_{20}O_{11}$, $C_{18}H_{30}O_{16}$, $C_{24}H_{40}O_{21}$ und $C_{30}H_{50}O_{26}$.

[3]) Gewöhnliches Filtrierpapier: G. 184 von der Firma Kaehler & Martini, Berlin.

Zeit erwärmt und nochmals die Lauge mit den Händen abgepresst. Die Cellulose nahm dadurch eine krümelige Form an und löste sich nach achtmaliger Wiederholung des obigen Verfahrens schliesslich vollständig auf. Es ist also unter diesen Versuchsbedingungen die Cellulose vollkommen hydrolysierbar. Die dunkel gefärbten Laugen, die durch Glaswolle filtriert waren, wurden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis eben eine Trübung eintrat. Dann wurde durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat weiter angesäuert, wodurch ein äusserst voluminöser Niederschlag erhalten wurde, der die Acidcellulose vorstellt. Dieselbe liess sich, wie schon oben erwähnt, wieder nur sehr schwer von den Mineralsubstanzen befreien; das Auswaschen nahm mehrere Wochen in Anspruch. Nach dem Trocknen auf Filtrierpapier und Thon stellte sich die Acidcellulose als hornartige Masse von grauer Farbe dar, also in derselben Weise, wie die aus Hydralcellulose erhaltene Acidcellulose. Die Ausbeute betrug 39% der angewandten Cellulose. Die Schwierigkeiten beim Behandeln mit der starken, 30-prozentigen Natronlauge und namentlich beim Auspressen der Laugen mit den Händen brachten immerhin einige unvermeidliche Verluste mit sich und verringerten dadurch die Ausbeute.

Zur Analyse wurde die Verbindung zu einem feinen Pulver zerstossen, um sie von hygroskopischer Feuchtigkeit besser befreien zu können, doch war die Masse so fest und spröde geworden, dass sie in einem Mineralmörser gepulvert werden musste. Getrocknet wurde sie bei 105—110° bis zum constanten Gewicht.

Aschengehalt: 2.53% Al_2O_3 [1]).

I. 0.2071 g Substanz lieferten 0.3243 g CO_2 und 0.1125 g H_2O.

II. 0.2170 g Substanz lieferten 0.3399 g CO_2 und 0.1172 g H_2O.

[1]) Aus der Natronlauge.

III. 0.2152 g Substanz lieferten 0.3366 g CO_2 und 0.1187 g H_2O.

IV. 0.1847 g Substanz lieferten 0.2830 g CO_2 und 0.1052 g H_2O.

V. 0.2058 g Substanz lieferten 0.3212 g CO_2 und 0.1199 g H_2O.

VI. 0.2031 g Substanz lieferten 0.3176 g CO_2 und 0.1162 g H_2O.

	Gefunden:		
	C	H	O
I.	43.82%	6.23%	49.95%
II.	43.84%	6.20%	49.96%
III.	43.77%	6.33%	49.90%
IV.	43.25%	6.50%	50.25%
V.	43.69%	6.69%	49.62%
VI.	43.74%	6.57%	49.69%
Im Durchschnitt:	43.68%	6.42%	49.90%

Berechnet für $C_{36}H_{60}O_{31}$ (Lacton):

C = 43.72, H = 6.07, O = 50.21.

Nicht nur durch die Analyse, sondern auch in ihren anderen Eigenschaften identificierte sich die hier gewonnene Acidcellulose mit der aus Hydralcellulose dargestellten. Sie zeigte also auch die, Seite 34—36 beschriebenen Reaktionen und erwies sich ausserdem noch in folgenden Punkten mit ihr identisch. Sie zeigt saure Reaktion und bringt also Phenolphthaleïnlösung zur Entfärbung (10 g des feuchten Niederschlages = 1 g trockene Substanz verbrauchten z. B. 20 ccm $^1/_{100}$ N-Kalilauge). Mit Jod-Jodkalilösung gab sie keine Bläuung, während das Ausgangsmaterial solche zeigte.

Nach den bisherigen Litteratur-Angaben entsteht in der Hauptsache durch Einwirkung von Alkali auf Cellulose »Hydrocellulose«[1]). Auf diese Bildungsweise allein ist

[1]) Vergl. Mangin, Compt. rend. 113, 1069—1072 und Cross u. Bevan, Cellulose, London 1895, S. 23—24.

aber die Darstellung der Hydrocellulose nicht beschränkt, sondern dieselbe entsteht auch, wie z. B. Girard[1]) angiebt, durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Cellulose. Für diese Hydrocellulose fand er durch seine Analysen (C = 42.2%; H = 6.5%) die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ und sagt[2]):

»Je propose de désigner sous le nom d'hydrcellulose la matière friable dont la production caractérise la première phase de transformation de la cellulose.«

Er glaubt also in seiner Hydrocellulose ein Produkt der ersten Phase des Abbaues der Cellulose zu sehen. Diese Ansicht ist entschieden irrig; denn ein Produkt, welches auf $2\,C_6H_{10}O_5$ $1\,H_2O$ enthält, ist augenscheinlich schon weiter abgebaut als die von mir durch Hydrolyse erhaltenen Produkte, wie dies ja auch leicht durch die energische Wirkung der concentrierten Schwefelsäure erklärlich ist. Der Ausdruck Hydrocellulose ist also kein feststehender Begriff, sondern schwankt je nach der Darstellung in Zusammensetzung und Eigenschaften. Ich wende deshalb diesen Begriff für die ganze Klasse der auf hydrolytischem Wege erhaltenen Abbauprodukte der Cellulose an, während die oben beschriebene, von mir dargestellte Hydrocellulose, als »Acidcellulose« bezeichnet, eine ganz spezielle Hydrocellulose von bestimmten Eigenschaften und sicherer Zusammensetzung vorstellt.

C. Einwirkung von Schweizer's Reagens auf Cellulose.

Das zur Lösung der Cellulose angewandte Schweizersche Reagens wurde nach bekannter Vorschrift auf folgende Weise dargestellt. Eine mit Chlorammonium versetzte Kupfervitriollösung wurde mit wenig mehr als der berechneten Menge Natronlauge gefällt und das gefällte

[1]) s. S. 10, Anm. 1.

[2]) Girard, Bull. de la Soc. ind. de Rouen 1882, S. 474 und Compt. rend. 1875, 81, 1106.

Kupferhydroxyd sehr sorgfältig ausgewaschen. Das reine Kupferhydroxyd wird hierauf in einem Kolben mit so viel starkem Ammoniak versetzt, als zur Lösung notwendig ist. Da durch Verdunsten von Ammoniak wie durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft leicht etwas Kupferhydroxyd oder -carbonat wieder ausgeschieden wird, so wurde die erhaltene Lösung noch unter Wasserkühlung mit Ammoniak gesättigt, um sie haltbarer zu machen.

Zur Lösung in Schweizer's Reagens wurde gewöhnliches Filtrierpapier[1]) angewandt und zur Darstellung einer gesättigten Lösung Papier im Ueberschuss zugesetzt. Die Lösung wurde dann dekantiert und soweit mit Wasser verdünnt, als sie noch die Cellulose in Lösung hielt und dann durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dadurch die Cellulose als flockiger Niederschlag gefällt. Um denselben abzufiltrieren, wurde zunächst versucht, den Niederschlag abzusaugen; doch musste hiervon wieder Abstand genommen werden, da der äusserst feine Niederschlag durch das Ansaugen schnell die Poren des Filters verstopfte. Ganz bedeutend besser gelang das Filtrieren auf einem einfachen Faltenfilter. Allerdings dauert das Auswaschen der anorganischen Substanzen auch hier wieder viele Tage, bisweilen mehr als eine Woche.

Das so erhaltene Produkt ist schon in Form und Aussehen ganz verschieden vom Ausgangsmaterial, vor allem hat es auch andere chemische Eigenschaften erhalten. In erster Linie löst es sich in Natronlauge auf, und dieses Verhalten ist so fundamental verschieden von dem der ursprünglichen Cellulose, dass es unmöglich übersehen werden kann und darf. Durch Säuren fällt es aus der Lösung wieder aus. Ferner zeigt es bei gewissen Farbreaktionen ein anderes Verhalten als das gewöhnliche Filtrierpapier. Betupft man nämlich das letztere mit verdünnter Jod-Jodkalilösung, so giebt es eine helle Bläuung,

[1]) G. 184 von der Firma Kaehler & Martini, Berlin.

während die aus Schweizer's Reagens gefällte Cellulose dies nicht mehr thut. Chlorzinkjodjodkalilösung giebt mit dieser in concentrierter Lösung eine blauviolette Färbung, in verdünnter eine hellbraune, während das Ausgangsmaterial selbst mit verdünnter Lösung eine dunkelblaue Färbung giebt. Alle diese Eigenschaften des gefällten Produktes sind mit denjenigen der oben erwähnten Acidcellulose in jeder Beziehung übereinstimmend, sodass es fraglos identisch mit der Acidcellulose ist. Es zeigt nur einen kleinen eigentümlichen Unterschied gegen Acidcellulose, nämlich dass es Fehling'sche Lösung in der Hitze — allerdings nur ganz schwach — reduziert, während das Ausgangsmaterial dies nicht that. Diese allerdings geringe Reduktionsfähigkeit ist schon früher beobachtet worden; Beilstein[1]) sagt, dass ein Teil der Cellulose beim Lösen in Schweizer's Reagens und Wiederausfällen in »Oxycellulose« überginge Nach den gesammelten Erfahrungen der vorliegenden Untersuchungen ergiebt sich hierfür folgende Erklärung. Die Hydrolyse durch Kupferoxydammoniak ist weit energischer als die durch Wasserstoffsuperoxyd, aber doch nicht ganz so kräftig wie die durch Alkali; deshalb enthält die Acidcellulose noch eine kleine Menge Hydralcellulose.

In derselben Weise, wie wir es oben gesehen, trocknet auch dieser flockige Niederschlag zu einer harten, festen Masse zusammen, die nach dem Zerreiben im Mörser ein feines, weisses Pulver darstellt.

Auch die Analysen deuten darauf hin, dass das getrocknete Produkt das Acidcelluloselacton, $C_{36}H_{60}O_{31}$, darstellt, während wieder in der feuchten Substanz die Acidcellulose, $C_{36}H_{62}O_{32}$, vorliegt.

Getrocknet bei ca. 105°.

Aschengehalt 0.3%. Hierzu sei bemerkt, dass der Aschengehalt des ursprünglichen Filtrierpapieres 0.83%

[1]) Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, 3. Aufl. 1893, S. 1073.

betrug, sodass die Behandlung mit Schweizer's Reagens eine Aschenverringerung herbeigeführt hat.

I. 0.2115 g Substanz lieferten 0.3396 g CO_2 und 0.1218 g H_2O.

II. 0.2078 g Substanz lieferten 0.3337 g CO_2 und 0.1173 g H_2O.

III. 0.2027 g Substanz lieferten 0.3243 g CO_2. Die H-Bestimmung ging verloren.

Ber. für $C_{36}H_{60}O_{31}$:

C = 43.72%
H = 6.07%.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C =	43.93%	43.94%	43.77%
H =	6.46%;	6.34%;	—

Im Durchschnitt:

C = 43.88%
H = 6.40%[1]).

D. Acidcellulose aus Sulfitcellulose.

Unter Sulfitcellulose versteht man die von den Lignin-substanzen befreite Cellulose des Holzes. Als ziemlich reine Cellulose beabsichtigte ich dieselbe als Ausgangs-material für meine Untersuchungen zu verwenden, da sie vor der Cellulose für quantitative Filter den Vorzug der Billigkeit hat. Im Verlauf der Untersuchungen bemerkte ich aber, dass die Sulfitcellulose reduzierende Eigenschaften besitzt. Die technische Behandlung des Holzes mit Calciumbisulfit und Wasserdampf unter hohem Druck hat also auch hier eine Hydrolyse herbeigeführt, welche nicht allein die Lösung der Lignin-substanzen, sondern auch die Bildung von Hydralcellulose bewirkt hat. Die Sulfit-

[1]) Vergl. Tollens, Kohlehydrate I, S. 227. Cellulose aus Schweizer's Reagens: C = 44,21%, H = 6.26%. Vgl. auch Erdmann, Journ. für prakt. Chem. 76, 385.

cellulose ist jedoch nicht so weit hydrolisiert wie die durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose gebildete Hydralcellulose, denn letztere hat beim Titrieren mit Fehling'scher Lösung im Durchschnitt 14 ccm, erstere hingegen nur 4.3 ccm der Lösung auf 1 g Substanz verbraucht. Auch die Analysen deuten ähnliches an. Sie zeigen, dass keine reine Cellulose mehr vorliegt, dass aber der Kohlenstoffgehalt doch noch etwas höher ist als bei der durch Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Hydralcellulose.

I. 0.2132 g Substanz ergaben 0.3415 g CO_2 und 0.1180 g H_2O.

II. 0.2107 g Substanz ergaben 0.3364 g CO_2 und 0.1148 g H_2O.

Aschengehalt: 0.94%.

Berechnet für:

Cellulose $C_6H_{10}O_5$: C = 44.44%, H = 6.17%.

Hydralcellulose $C_{36}H_{62}O_{31}$: C = 44.64%, H = 6.26%.

Gefunden: I. C = 44.11% H = 6.25%

II. C = 43.96%; H = 6.16%.

Es musste sich nun auch aus dieser Sulfitcellulose Acidcellulose darstellen lassen. Und dies war in der That der Fall. Der folgende grössere Versuch wurde zu diesem Zwecke angestellt.

70 g Sulfitcellulose (lufttrocken) wurden zerkleinert in einem Liter Wasser aufgeweicht und zum Sieden erhitzt. Die heisse aufgequollene Masse wurde mit 900 ccm $^1/_{10}$-Fehling'scher Lösung titriert. Die Masse, welche über Nacht an einem mässig warmen Ort gestanden hatte, reduzierte am andern Tage noch weitere Mengen Fehling'scher Lösung. Es konnten noch nach und nach 2100 ccm $^1/_{10}$-Lösung zugesetzt werden, ehe sich ein Ueberschuss deutlich bemerkbar machte. Es sind demnach auf 1 g Substanz 4.3 ccm N.-Fehling'scher Lösung verbraucht worden. Das Kupferoxydul wurde durch verdünnte Salzsäure aus der Masse gelöst und dieselbe dann gehörig auf dem Filter gewaschen. Die noch feuchte

Masse wurde mit so viel 10-prozentiger Natronlauge übergossen, dass sie damit bedeckt war, und kurze Zeit damit gekocht. Der aus der abfiltrierten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällte, flockige, weisse Niederschlag wurde auf dem Filter ausgewaschen, was wieder längere Zeit in Anspruch nahm. Der Niederschlag erwies sich in allen Punkten mit Acidcellulose identisch.

Auch durch Behandeln mit Natronlauge allein erhielt ich wie aus Hydralcellulose resp. Cellulose reichliche Mengen Acidcellulose.

Zu den Analysen wurde das Material wie früher sorgfältig getrocknet.

Aschengehalt: 2.64%.

Die Asche enthielt keine wasserlöslichen Bestandteile.

0.2015 g Substanz gaben 0.3143 g CO_2 und 0.1074 g H_2O.

Berechnet für $C_{36}H_{60}O_{31}$ (Lacton):

$C = 43{,}72\%$, $H = 6.07\%$.

Gefunden:

$C = 43.70\%$, $H = 6.13\%$.

Zusammenstellung der Reaktionen der bisher besprochenen Cellulosen mit Fehling'scher Lösung, Jod-Jodkali- und Chlorzink-Jod-Jodkali-Lösung.

Fehling'sche Lösung wird reduziert von Hydralcellulose und Sulfitcellulose, in ganz geringem Maſse von aus Schweizer's Reagens gefällter Acidcellulose. Quantitatives wie gewöhnliches Filtrierpapier und die durch Natronlauge gewonnene Acidcellulose resp. deren Lacton reducieren Fehling'sche Lösung nicht.

Verdünnte Jod-Jodkali-Lösung (hell safrangelb gefärbte Lösung) giebt auf quantitativem Filtrierpapier sofort eine tiefblaue Färbung, auf gewöhnlichem Filtrierpapier sofort eine schwache Bläuung. Acidcellulose und Hydralcellulose geben mit Jod-Jodkali-Lösung keine Bläuung.

Chlorzinkjodjodkalilösung giebt folgende Reaktionen:

	1. Quantitatives Filtrirpapier	2. Hydral-cellulose	3. In Na OH unlösl. Teil der Hydralcell. (Cellulose)	4. In Na OH lösl. Teil der Hydralcell. (Acid-cellulose)	5. Acidcell. aus Schweiz. Reag.	6. Acidcell. aus Filtrierpap. und Na OH	7. Acidcell. aus Sulfitcell. und Na OH
in conc. Lösung	dunkel-violette Färbung	erst nach längerer Zeit tritt violette Färbung ein	dunkel-violette Färbung	blaue Färbung	violette Färbung	blaue Färbung	blaue Färbung
in verd. Lösung	dunkelblaue Färbung	keine Färbung	sehr schwache hellbraune Färbung	gelbe Färbung	sehr hellbraune Färbung	gelbbraune Färbung	gelbbraune Färbung

Die auf verschiedenem Wege hergestellten Acidcellulosen zeigen überall gleiches Verhalten, nur dass die aus Schweizer's Reagens gefällte, die sich ja schon durch ihre allerdings geringe Reduktionsfähigkeit vor den andern auszeichnet, auch hier kleine Unterschiede aufweist.

E. Nitrohydrocellulosen.

Wie aus der bisherigen Untersuchung folgt, sind die Cellulose, Hydralcellulose und Acidcellulose von einander verschieden, und zwar sind die beiden letzteren Hydrolysierungsprodukte der Cellulose. Da nun die Hydrolyse schon durch verhältnissmässig einfache Eingriffe vor sich geht, wäre es doch auffallend, wenn nicht auch in den Nitrierungsprodukten der Cellulose die starke Salpetersäure einen hydrolysierenden Einfluss ausgeübt haben sollte.

Zur Entscheidung dieser Frage liess ich deshalb auf die drei oben erwähnten Cellulosen Salpetersäure einwirken und fand, wie im Folgenden gezeigt wird, zwischen den so entstehenden Nitroprodukten völlige Identität. Hieraus geht hervor, dass Salpetersäure aus Cellulose Nitrohydrocellulosen und nicht, wie bisher angenommen wurde, Nitrocellulosen bildet; ihre Wirkung ist also eine zweifache: sie hydrolysiert zuerst die Cellulose und nitriert dann das gebildete hydrolysierte Produkt.

Die so erhaltenen, gut charakterisierten Nitrohydrocellulosen benutzte ich dann ferner zur Eruirung ihres Molekulargewichts, indem sich dasselbe aus der Siedepunktserhöhung in Acetonlösung ergab. Hierdurch liess sich auch ein Rückschluss auf das Molekurgewicht der Acidcellulose wie der Cellulose selbst ziehen.

Für diese Untersuchung kam es hauptsächlich darauf an, gleichartige Nitroprodukte der verschiedenen Cellulosen zu erhalten, weshalb die Nitrierung nach Möglichkeit unter denselben Bedingungen vorgenommen wurde. Um die Versuche recht einheitlich zu gestalten, und jede Complication zu vermeiden, wurde nur mit Salpetersäure

(specifisches Gew. 1.48) ohne Zusatz von Schwefelsäure nitriert.

Die Acidcellulose, also der noch feuchte flockige Niederschlag, ist zum Nitrieren nicht zu verwenden, da sie in diesem Zustand zu heftig von der starken Salpetersäure angegriffen wird. Unter starker Wärmetönung wird sie sofort in wasserlösliche Produkte (Zucker, etc.) abgebaut. Erfolgreich liessen sich die Versuche aber mit dem Acidcelluloselacton durchführen. Bei der energischen Einwirkung der Salpetersäure schien es dabei vorteilhaft, um die Reaktion sorgfältig zu überwachen, stets nur kleinere Mengen zu nitrieren.

Ungefähr 4 g Acidcelluloselacton werden nach und nach mit der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) im Becherglase übergossen. Es verschwindet allmählig das pulverige Gefüge des Ausgangsmaterials, die einzelnen Körnchen quellen auf, und die ganze Masse nimmt bald eine dicke, gelatinöse Beschaffenheit an. Durch wiederholtes Umrühren dieser zähen, dickflüssigen Masse mit einem Glasstabe und Eintauchen des Becherglases in ein ca. 85^0 warmes Wasserbad wurde die Nitrierung befördert. Die Lösung wird dann bald wieder dünnflüssig. Eine Gasentwicklung (Kohlensäure) wurde bei der Nitrierung nicht wahrgenommen. Sobald sich das Reaktionsgemisch zu einer homogenen Masse gelöst hat, wird es in viel kaltes Wasser gegossen. Dadurch scheidet sich das Nitroprodukt sofort als eigenartiger, amorpher weisser Niederschlag aus und zwar entweder als voluminöse gelatinöse Blättchen oder in Form von Kügelchen. Obige Vorschrift ist möglichst genau innezuhalten und nicht bei höherer Temperatur vorzunehmen, da sonst durch die zu starke Wirkung der Salpetersäure ein Abbau der Cellulose zu Zucker, etc. stattfindet.

Das von mehreren Versuchen gesammelte Nitroprodukt wird hierauf zweckmässig in der Weise gereinigt, dass man es im Porzellanmörser mit Wasser gehörig verreibt und dann auf einem Trichter (nach Büchner) durch Saugen

und Pressen vom Wasser möglichst befreit. Da der Niederschlag, besonders aber die Kügelchen beim Zusammenballen leicht Salpetersäure einschliessen, ist diese Operation so oft zu wiederholen, bis das Waschwasser keine Spur einer sauren Reaktion mehr zeigt, was gewöhnlich 1 bis 2 Tage erforderte. Das säurefreie Rohprodukt wurde dann auf Thon an der Luft und schliesslich im Luftpumpenexsiccator getrocknet.

Das so erhaltene Nitroprodukt stellte indess, wie sich bei der Untersuchung zeigte, keinen einheitlichen Körper vor, sondern ein Gemisch von drei verschiedenen Nitroverbindungen. Ein Teil ist nämlich in Alkohol und in Aceton, ein anderer nur in Aceton löslich, ein kleiner Rest schliesslich ist in beiden Lösungsmitteln unlöslich. Bei der Trennung dieser Teile boten sich grosse Schwierigkeiten. Das Abfiltrieren der Lösungen von der gelatinös aufgequollenen, unlöslichen Masse war äusserst mühselig und zeitraubend. Es verstopfte resp. verklebte sich das Filter nämlich derart, dass die Filtration nur äusserst langsam von statten ging, oft sogar schon nach kurzer Zeit ganz aufhörte und so einen fortwährenden Wechsel des Filters nötig machte. Das Filtrieren an der Saugpumpe erwies sich auch nicht als vorteilhaft, sodass meist nur Faltenfilter benutzt wurden. Nach vielen Vorversuchen wurde schliesslich folgendes Verfahren inne gehalten.

Das lufttrockene Rohprodukt wurde im Rundkolben mit Aceton tüchtig durchgeschüttelt, stehen gelassen, bis sich das Unlösliche möglichst abgesetzt hatte, und die Lösung durch Faltenfilter filtriert. Dies wurde so oft wiederholt, bis sich nichts mehr löste. Die Filtrate wurden vereinigt und das Aceton an einem mässig warmen Ort verdunstet. Das hierdurch erhaltene Produkt, das noch zwei verschiedene Nitroverbindungen enthielt, wurde zur Isolierung beider mit kaltem absolutem Alkohol im Mörser verrieben, einige Zeit stehen gelassen und die Lösung vom Ungelösten auf einem Büchner'schen Trichter abgesaugt. Die Masse wurde auf diese Weise so oft extrahiert, bis sich in ab-

solutem Alkohol nichts mehr löste. Das Filtrieren bei der Trennung des alkohollöslichen Produktes von dem nur in Aceton löslichen ging übrigens bedeutend besser; nur die schmierige, in Aceton unlösliche Masse machte das Filtrieren so sehr mühselig. Immerhin dauerte die Trennung der drei Nitroprodukte stets 8—14 Tage.

Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich die Nitroverbindungen in Form weisser bis durchsichtig-gelbbrauner Häutchen oder Films ab. Während das alkohollösliche Nitroprodukt sich meistens als spröde, leicht pulverisierbare Masse ausscheidet, zeigen im allgemeinen die acetonlöslichen Films grosse Elastizität und Festigkeit, sodass es in keiner Weise möglich war, dieselben durch Zerreiben oder Zerdrücken zu zerkleinern. Beim Zerschneiden mit Messer oder Schere bleiben die einzelnen Stückchen daran (an Metall und auch an Glas) wie an den Händen mit grosser Hartnäckigkeit haften, resp. werden von denselben, wie Papierschnitzel von geriebenem Hartgummi, angezogen. Dieses eigentümliche Verhalten ist wohl bisher noch nicht beschrieben resp. beobachtet worden und ist wohl als eine elektrische Wirkung zu betrachten.

Da die oben erwähnten Schwierigkeiten beim Filtrieren, namentlich aber der häufige Wechsel der Filter Verluste unvermeidlich machten, so legte ich auf die Bestimmung der Ausbeuten keinen Wert.

Das hier beschriebene Verhalten der Nitroverbindungen war bei allen zur Untersuchung gelangten Cellulosen — der reinen Cellulose, der Hydralcellulose und des Acidcelluloselactons — das gleiche, nur dass die Mengenverhältnisse der erhaltenen acetonunlöslichen, acetonlöslichen und alkohollöslichen Verbindungen unter einander etwas schwankten. Der in Aceton unlösliche Teil konnte wegen seiner kleinen Menge nicht zur Untersuchung gelangen, sodass nur der in Alkohol unlösliche und der in Aceton lösliche Teil untersucht wurde. Es sei noch bemerkt, dass die in Alkohol lösliche Verbindung auch in Aceton bedeutend leichter löslich war als die andere.

Durch die Analyse erwiesen sich nun überraschender Weise die beiden Nitroprodukte gleich und zwar jedes als ein Gemisch von Di- und Trinitrohydrocellulose (C_{12}) in dem im allgemeinen ganz gut stimmenden Verhältnis von $^2/_3$ Tri- und $^1/_3$ Dinitrohydrocellulose[1]).

Ferner wurden die aus den verschiedenen Cellulosen erhaltenen Nitroprodukte betreffs ihres Explosionspunktes geprüft. Zur Bestimmung desselben wurde ein Schmelzpunktkolben mit Luftbad (nach Roth[2])) benutzt. Das Füllen der Schmelzpunktröhrchen geschah bei dem leicht pulverisierbaren alkohollöslichen Nitroprodukt durch scharfes Hineinpressen der gut pulverisierten Substanz. Bei den elastischen Films des acetonlöslichen musste stets ein etwas dickerer Streifen in das Schmelzpunktröhrchen gesteckt werden und zwar so, dass er möglichst dicht an der Wandung des Röhrchens anlag, da sonst eine langsame Zersetzung, aber keine Verpuffung eintrat.

---

[1]) Die Elementaranalyse aller Nitroverbindungen wurde trotz ihrer leichten Verpuffung in der gewöhnlichen Weise mit gepulvertem Kupferoxyd vorgenommen. Eine Explosion trat dabei nie ein. — Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt, da die von Lunge angegebene Methode mittels des Nitrometers zu niedrige Werte ergab Die Nitroverbindungen, die sich nämlich in conc. Schwefelsäure nur langsam auflösten, erlitten dabei schon etwas Zersetzung, ehe sie in das Nitrometerrohr gelangten. — Vgl. auch v. Keussler, Ztschr. f. analyt. Chem. 32, 51—53 und D. Stanojewitsch, Ztschr. f. angew. Chem. 1894, 676, welche beide fanden, dass die Bestimmung des Stickstoffs der Nitrocellulosen im Nitrometer nicht möglich wäre und Abänderungsvorschläge des Lunge'schen Verfahrens geben.

Neuerdings publizierten Lunge und Weintraub (Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 441), dass sie sich zu Stickstoffbestimmungen von Nitrocellulosen ausschliesslich des Nitrometers und Gasvolumeters bedient und dabei sehr genau stimmende Analysenzahlen erhalten hätten. Sie haben allerdings einen gerade betreffs des Einfüllens der Substanz verbesserten Apparat angewandt. Leider war es mir nicht mehr möglich, dies Verfahren bei meinen Analysen zu benutzen, da die Publikation von Lunge und Weintraub erst nach Beendigung meiner Arbeit erschien.

[2]) C. F. Roth, Ber. 1886, 1970.

Solche langsame Zersetzung erfolgt übrigens auch bei beiden Nitroprodukten, wenn die mit Substanz gefüllten Röhrchen langsam im Schmelzpunktkolben erwärmt werden. Um Explosion herbeizuführen, musste vorher der Kolben auf 170—175° angewärmt sein. Auch hierbei zeigte sich, dass die vergleichsweise geprüften Nitroverbindungen den gleichen Explosionspunkt hatten.

Ferner wurden von den alkohollöslichen Nitroprodukten auch die polarimetrische Drehung und vor allem auch das Molekulargewicht aufgenommen.

I. Die Molekulargewichtsbestimmungen sind der besseren Uebersicht halber am Schluss zusammenhängend behandelt.

II. Die nur acetonlöslichen Nitroverbindungen eigneten sich wegen ihrer geringeren Löslichkeit nicht zu diesen Versuchen.

a) Hydralcellulose und Salpetersäure.

In der oben angegebenen Weise wurden 18 g lufttrockne Hydralcellulose (aus den Versuchen VI und VII S. 17) nitriert. Dieselben ergaben 22 g Rohprodukt (lufttrocken). 1 g davon wurde im Vakuumexsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet; es berechnet sich daraus eine Gesamtausbeute von 20.46 g wasserfreiem Rohprodukt. Hieraus wurden ca. 8 g alkohollösliches und ebenso viel acetonlösliches Nitroprodukt erhalten.

Alkohollösliches Nitroprodukt.

Der Explosionspunkt der (alkohollöslichen) Nitroverbindung wurde zwischen 187—189° gefunden.

Eine 18.32-prozentige Acetonlösung des Nitroproduktes drehte im 0.33 dm langen Rohr

$$\alpha = +1^{0}\ 18'.$$

I. 0.2104 g Substanz lieferten 0.2466 g CO_2 und 0.0790 g H_2O.

II. 0.2140 g Substanz lieferten 0.2522 g CO_2 und 0.0800 g H_2O.

III. 0.1944 g Substanz lieferten 14.75 ccm N bei 18° und 759.8 mm.

IV. 0.2032 g Substanz lieferten 15.5 ccm N bei 18° und 761.1 mm.

Berechnet für $\begin{cases} 2/3\ C_{36}H_{53}O_{22}(NO_3)_9 \\ 1/3\ C_{36}H_{56}O_{25}(NO_3)_6. \end{cases}$

C = 32.00%; H = 4.00%; N = 8.30%.

Gef. I. C = 31.97%; H = 4.20%; —

II. C = 32.15%; H = 4.18%; —

III. — — N = 8.81%.

IV. — — N = 8.87%.

Acetonlösliches Nitroprodukt.

Der Explosionspunkt wurde bei 190—192° gefunden.

I. 0.1962 g Substanz lieferten 0.2314 g CO_2 und 0.0793 g H_2O.

II. 0.2036 g Substanz lieferten 14.4 ccm N bei 20° und 764.5 mm.

Berechnet für $\begin{cases} 2/3\ C_{36}H_{53}O_{22}(NO_3)_9 \\ 1/3\ C_{36}H_{56}O_{25}(NO_3)_6. \end{cases}$

C = 32.00%; H = 4.00%; N = 8.30%.

Gef. I. C = 32.17%; H = 4.52%; —

II. — — N = 8.19%.

b) Acidcelluloselacton (aus Schweizer's Reagens und Cellulose) und Salpetersäure.

Es wurden wie oben 18 g Acidcelluloselacton (lufttrocken) nitriert und daraus 21.5 g wasserfreies [1]) Rohprodukt erhalten. Hiervon waren ca. 4 g in Alkohol und 12 g in Aceton löslich.

Alkohollösliche Nitroverbindung.

Der Explosionspunkt wurde zwischen 188—191° gefunden.

[1]) Die Substanzen gelangten stets in lufttrocknem Zustand zur Verarbeitung. Der Gehalt an wasserfreier Substanz wurde durch Trocknen von 1 g des betr. Körpers bestimmt.

Der Drehungswinkel einer 22.62-prozentigen Lösung des Nitroproduktes in Aceton beträgt für Natriumlicht bei einer Rohrlänge von 0.33 dm

$$\alpha = + 1^0\ 35'.$$

I. 0.2143 g Substanz lieferten 0.2522 g CO_2 und 0.0966 g H_2O.

II. 0.2269 g Substanz lieferten 0.2719 g CO_2 und 0.0862 g H_2O.

III. 0.2200 g Substanz lieferten 17.8 ccm N bei 19° und 751.1 mm.

Ber.	C = 32.00%;	H = 4.00%;	N = 8.30%.
Gef. I.	C = 32.10%;	H = 5.04%;	—
II.	C = 32.69%;	H = 4.25%;	—
III.	—	—	N = 9.25%.

Acetonlösliche Nitroverbindung.

Der Explosionspunkt wurde bei 192—194° gefunden.

I. 0.2165 g Substanz lieferten 0.2533 g CO_2 und 0.0903 g H_2O.

II. 0.2303 g Substanz lieferten 16.4 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 758.6 mm.

Ber.	C = 32.00%;	H = 4.00%;	N = 8.30%.
Gef. I.	C = 31.91%;	H = 4.67%;	—
II.	—	—	N = 8.18%.

c) Acidcelluloselacton (aus Natronlauge und Cellulose) und Salpetersäure.

Aus 4.8 g Acidcelluloselacton wurden 4.4 g Rohprodukt erhalten, wovon 1.1 g in Alkohol und 2.4 g in Aceton löslich waren. Im ganzen wurden 13.8 g Acidcelluloselacton nitriert.

Alkohollösliches Nitroprodukt.

Der Explosionspunkt wurde bei 184° gefunden.

Der Drehungswinkel einer 8.83-prozentigen Acetonlösung betrug für Natriumlicht im 0.33 dm langen Rohr

$$\alpha = +0^0\ 30',$$

derjenige einer 17.78-prozentigen unter gleichen Bedingungen

$$\alpha = +1^0\ 8'.$$

I. 0.1541 g Substanz lieferten 0.1779 g CO_2 und 0.0620 g H_2O.

II. 0.1779 g Substanz lieferten 12.6 ccm N bei 22° und 766.0 mm.

III. 0.1983 g Substanz lieferten 14.3 ccm N bei 22° und 766.0 mm.

Ber.	C = 32.00%;	H = 4.00%;	N = 8.30%.
Gef. I.	C = 31.54%;	H = 4.50%;	—
II.	—	—	N = 8.15%.
III.	—	—	N = 8.29%.

Acetonlösliches Nitroprodukt.

Der Explosionspunkt wurde bei 191° gefunden.

I. 0.1535 g Substanz lieferten 0.1869 g CO_2 und 0.0668 g H_2O.

II. 0.1872 g Substanz lieferten 12.8 ccm N bei 22° und 760.4 mm.

III. 0.1895 g Substanz lieferten 13.1 ccm N bei 22° und 760.4 mm.

Ber.	C = 32.00%;	H = 4.00%;	N = 8.30%.
Gef. I.	C = 33.21%;	H = 4.85%;	—
II.	—	—	N = 7.80%.
III.	—	—	N = 7.89%.

d) Cellulose und Salpetersäure.

Aus 42.2 g lufttrockenem Filtrierpapier (= 39.6 g wasserfreies) wurden 47.5 g wasserfreies Rohprodukt erhalten, wovon 9 g in Aceton unlöslich blieben, im Verhältnis ganz bedeutend mehr wie bei den anderen Proben.

Alkohollösliches Nitroprodukt.

Der Explosionspunkt lag zwischen 187 und 192°.

Eine 17.81-prozentige Acetonlösung ergab im 0.33 dm-Rohr einen Drehungswinkel von

$$\alpha = 1^0\,19';$$

eine 22.33-prozentige Lösung einen solchen von

$$\alpha = 1^0\,25'.$$

I. 0.2026 g Substanz lieferten 0.2386 g CO_2 und 0.0822 g H_2O.

II. 0.1902 g Substanz lieferten 13.6 ccm N bei 20.5° und 754.5 mm.

III. 0.2221 g Substanz lieferten 16.7 ccm N bei 21.5° und 759.8 mm.

IV. 0.2033 g Substanz lieferten 15.6 ccm N bei 20.0° und 746.7 mm.

V. 0.2239 g Substanz lieferten 15.7 ccm N bei 18° und 759.0 mm.

Ber.	C = 32.00%;	H = 4.00%;	N = 8.30%.
Gef. I.	C = 32.12%;	H = 4.54%.	
II.	—	—	N = 8.15%.
III.	—	—	N = 8.59%.
IV.	—	—	N = 8.68%.
V.	—	—	N = 8.13%.

Acetonlösliches Nitroprodukt.

Der Explosionspunkt wurde bei 191—193° gefunden.

I. 0.2146 g Substanz lieferten 0.2557 g CO_2 und 0.0890 g H_2O.

II. 0.2083 g Substanz lieferten 14.3 ccm N bei 20° und 757.7 mm.

Ber.	C = 32.00%;	H = 4.00%;	N = 8.30%.
Gef. I.	C = 32.50%;	H = 4.64%.	—
II.	—	—	N = 7.88%.

e) Molekulargewichtsbestimmungen der alkohollöslichen Nitrohydrocellulosen.

Aus den vorliegenden Ergebnissen ersieht man eine ganz gute Uebereinstimmung der Nitrohydrocellulosen der verschiedenen Ausgangsmaterialien. Dasjenige Kriterium aber, welches den Ausschlag geben musste, war die Molekulargewichtsbestimmung, besonders deswegen, weil die Werte der verschiedenen Molekulargewichte sich hier doch mindestens um das Doppelte von einander unterscheiden mussten. Es war ein glücklicher Umstand, dass gerade während des Ganges dieser Arbeit durch die von Landsberger-Blasius[1]) verbesserte Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts durch Messung der Dampfdruckerniedrigung ein Verfahren geschaffen wurde, das in seiner praktischen Ausführung alle früheren Methoden durch Einfachheit und Sicherheit übertraf. Dies Verfahren wurde auch für die vorliegenden Bestimmungen angewandt; allerdings bedurfte es noch einiger kleiner Modifikationen, da bei den hohen Molukulargewichten doch nur eine sehr geringe Siedepunktserhöhung eintreten konnte. Zur Temperaturablesung wurde ein Beckmann'sches Thermometer mit einer Skaleneinteilung in $^1/_{100}$ Grade gewählt, sodass durch Ablesen mit der Lupe noch die Tausendstel-Grade geschätzt werden konnten. Der Kolben, in dem das Lösungsmittel siedete, wurde mit kleiner Flamme auf einem Drahtnetz erhitzt. Es wurde nach Möglichkeit darauf geachtet, dass die Wärmequelle stets die gleiche blieb. Durch einen Schornstein und Asbestschirm war die Flamme vor Wind geschützt; überhaupt wurde jede Zugluft nach Möglichkeit vermieden. Zur Verhütung des Siedeverzuges wurden nicht nur einige Thonstückchen, wie Landsberger vorschreibt, sondern viele Granaten und kleine Thonstücke in den Siedekolben gethan. Diese wurden nach jeder Molekulargewichtsbestimmung gewechselt.

[1]) W. Landsberger, Ber. 1898, 458.

Als Lösungsmittel diente reines, aus der Bisulfitverbindung erhaltenes Aceton. Aber auch dieses zeigte keinen für meine Zwecke genügend constanten Siedepunkt. Es zeigte sich dabei, dass derselbe nicht abwechselnd sank oder stieg, sondern er war stets langsam steigend, sodass ich annehmen musste, dass das langsame Ansteigen des Siedepunktes eine Art fraktionierter Destillation des Acetons vorstellte, bei der das wasserreichere Aceton zum Schluss überdestillierte. Nach einer Anzahl von vergeblichen Versuchen, den Siedepunkt constant zu erhalten, gelang es mir schliesslich, durch Hineinbringen von frisch ausgeglühtem Chlorcalcium in den mit Aceton beschickten Kolben das Wasser im Aceton zu binden und so ein absolut constant siedendes Aceton zu erhalten. Nach dieser Methode konnte ich den Siedepunkt auf $^1/_{1000}{}^0$ ca. 40—60 Sekunden lang constant halten. Die Versuche habe ich stets so vorgenommen, dass erst mindestens zwei Bestimmungen mit der reinen Acetonlösung ausgeführt wurden, und erst, wenn diese bis auf $^1/_{1000}{}^0$ unter einander stimmten, habe ich die Bestimmung darauf folgen lassen. Es wurde stets so viel Nitrohydrocellulose genommen (1.8—2.9 g Substanz), dass die Siedepunktserhöhung ca. 0.1^0 betrug.

Auf eine nachträgliche Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels, wie sie Landsberger vorschreibt, habe ich keinen Wert gelegt, da doch dann die Bestimmung mit anderem Aceton hätte vorgenommen werden müssen. Dagegen wurden stets, wie oben angeführt, zwei Versuche vor der eigentlichen Bestimmung ausgeführt.

Ehe ich die in der folgenden Tabelle aufgeführten, brauchbaren Zahlen erhielt, habe ich eine ganze Reihe von Bestimmungen (38) ausgeführt, im Verlauf welcher ich zu den oben beschriebenen Modifikationen der Landsberger'schen Methode gelangte, deren Resultate aber zu sehr differieren, als dass sich ihre Wiedergabe hier verlohnte. Immerhin hatten die allerdings sehr mühseligen Vorversuche und Siedepunktsaufnahmen, von denen wohl zweihundert vorgenommen wurden, das Ergebnis, dass sich aus ihnen die richtige Methode ableiten liess.

Nitrohydrocellulose aus	Menge der Substanz in g	Menge des Lösungsmittels in g	Anzahl g Subst., welche in 100 g Lösungsmittel gelöst sind	Siedepunktserhöhung °C.	M
Cellulose . . .	1.8765	22.76	8.245	0.112	1230
	2.1027	23.04	9.126	0.111	1369
	1.9530	23.73	8.230	0.105	1303
	2.0342	21.52	9.453	0.126	1253
Hydralcellulose	2.0967	32.70	6.412	0.092	1164
	2.1201	25.40	8.346	0.100	1394
	2.7194	22 20	12.25	0.148	1383
	2.7629	21.25	13.00	0.146	1487
Acidcellulose-lacton (aus Schweizers Reagens)	2.8988	25.21	11.497	0.136	1412
	1.9814	31.35	6.320	0.092	1147
	1.8824	28.73	6.552	0.086	1272
	2.5103	28.35	8.854	0.109	1356

Die Berechnung des Molekulargewichts geschieht nach der Formel

$$M = p \cdot \frac{d}{e},$$

wobei p die Anzahl g Substanz bedeutet, welche in 100 g des Lösungsmittels gelöst sind, d ist die Constante für das betreffende Lösungsmittel, für Aceton = 16.7, und e ist die Siedepunktserhöhung.

Die oben angegebene Zusammensetzung für die analysierten Nitrohydrocellulosen:

$$^2/_3\ C_{36}H_{53}O_{22}(NO_3)_9$$
$$^1/_3\ C_{36}H_{56}O_{25}(NO_3)_6$$

beträgt im Molekulargewicht 1350. Hiermit stimmen die gefundenen Zahlen gut überein, sodass der Nitrohydrocellulose thatsächlich obige Formel, der Hydralcellulose die Formel $C_{36}H_{62}O_{31} = 6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ und dem Acidcelluloselacton die Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$ zuerteilt werden darf.

Nach der oben angenommenen Bildungsweise der Hydralcellulose aus Cellulose kommt der Cellulose selbst die Formel $C_{72}H_{120}O_{60}$ zu.

Curriculum vitae.

Natus sum Carolus Gebhardus Bumcke, Berolini die XVIII. mensis Januarii a. MDCCCLXXIV patre Paulo nuper morte erepto matre Minna e gente Gebhardt. Fidei evangelicae addictus sum.

Puer quinque annorum scholam adii, quae nominatur »Luisenstaedtische Oberrealschule«. Anno LXXXII Gymnasio traditus sum, quod nominatur »Luisenstaedtisches Gymnasium«, septemque per annos frequentavi. Unde superato examine, quod dicitur »Abschlussprüfung« in scholam priorem redii. Qua anno LXXXXIII maturitatis testimonium adeptus per undecim semestria in universitatibus litterarum Berolinensi, Monacensi, Rostocchiensi et polytechnicis Charlottenburgensi ac Monacensi cum philosophiae, botaniae, geologiae, techniae, tum chemicae, physicae, mineralogicae operam navavi.

Studia mea intermissa sunt anno, quo stipendia feci.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Consentius (†), Ehrenberg, Erhardt, Gabriel, Geinitz, Harz, Hecht, Hirschwald, Holde, Jacobson, Kiliani, Krüger, Krüss(†), Liebermann, Matthiessen, Michaelis, de Miller (†), W. Müller, Paalzow, Riedler, Rimbach, Rüdorff, Sohncke (†), de Stölzel, Stoermer, Tiemann (†), Traube, H. W. Vogel (†), Wachsmuth, Wahnschaffe, Wichelhaus, Witt, Wohl, Wolffenstein, de Zittel.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum Liebermann et Rüdorff interfui, physicis experimentis in laboratorio doctissimi viri Matthiessen institutus sum.

Quibus omnibus viris gratiam habeo semperque habebo quam maximam.

Quantum debeam viris doctissimis Liebermann et Wolffenstein, quorum hic ad ea quae hoc libello proferuntur studia me adduxit et incitavit, ille benevolentissimo animo in iis confirmavit, dicere vix possum.